

THESE

présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Mécanique

par

Anthony SAUGEY

**ETUDES DES SYSTEMES
MATERIAUX NANOPOREUX - LIQUIDES NON MOUILLANTS.**

Applications aux contrôles des structures

Version définitive du 16 décembre 2004

Soutenue publiquement le 30 novembre 2004 devant le jury :

MM.	G. GARY	Président
	D. AUBRY	Rapporteur
	R. DENOYEL	Rapporteur
	L. BOCQUET	Examineur
	G. VIGIER	Examineur
	L. JEZEQUEL	Directeur de thèse
	P.F. GOBIN	Invité
	J.P. GRELLIER	Invité
	B. PETITJEAN	Invité

Remerciements

Si la vie est un long fleuve tranquille, ces trois années de thèse représentent un affluent important.

Aux sources de ce travail se trouve la Direction Générale de l'Armement. Je tiens à remercier Jean-Paul Grellier ainsi que le professeur Pierre-François Gobin pour m'avoir fait confiance et soutenu pour mener à bien ce projet. Il fut co-dirigé par Louis Jezequel du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de l'Ecole Centrale de Lyon et Gérard Vigier du Groupe d'Etude de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux de l'INSA de Lyon que je remercie de m'avoir accueilli. Parmi les nombreux industriels intéressés, merci à EADS, en la personne de Benoit Petitjean pour avoir suivi avec attention l'avancée des travaux.

Benoit Lefevre fut, au-delà d'un ami, un excellent guide sur les premiers torrents tumultueux de ces années, et non moins bon expert de la physico-chimie des matériaux étudiés. Je lui adresse un grand merci, ainsi qu'à Guy Massal, son partenaire de choc qui aura toujours été un formidable complice.

Le courant m'a porté sur les rives de nombreux laboratoires, que ce soit le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, le Groupe d'Etude de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux, le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures de l'Université Claude Bernard, le Laboratoire de Mécanique des Solides de l'Ecole Polytechnique, le Laboratoire des Matériaux Catalytiques, de la Catalyse et de la Chimie Organique de Montpellier, l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ou le laboratoire de Mécanique des Fluides et Acoustique de Lyon. Merci à tous, professeurs, maîtres de conférences, ingénieurs, techniciens, thésards et autres personnels administratifs pour leur accueil chaleureux et leurs contacts amicaux. En particulier, ce fut avec beaucoup d'estime et un immense plaisir que j'ai travaillé avec Lydéric Bocquet et Jean-Louis Barrat. Je leur adresse tous mes remerciements pour m'avoir initié à la physique de la matière condensée et pour avoir pris, par leur disponibilité et leur dynamisme, une grande part dans la réussite de ce projet. Merci également à Gérard Gary et Raymond Barre de m'avoir initié aux dispositifs de barres d'Hopkinson et de m'avoir transmis leur vitalité.

Au terme de cette thèse, je tiens à remercier Renaud Denoyel et Denis Aubry de s'être constamment intéressé au sujet de cette thèse et de l'avoir rapportée.

Avant de partir vers d'autres rivages, merci à tous ceux, qu'ils soient famille ou amis, qui

ont partagés les moments off, en montagne, sur les terrains, en soirée ou la journée. Patrick et Olivier de même que Marie-Maud auront été un peu de tout cela. Merci surtout à elle d'avoir été un partenaire admirable.

Résumé

Un procédé innovant d'amortissement de l'énergie mécanique est proposé. Il repose sur l'intrusion-extrusion d'eau dans les matériaux nanoporeux hydrophobes. Le principe est largement connu mais la description physique reste encore mystérieuse. Une approche expérimentale sur machines de force a mis en évidence l'influence de la taille des pores, de la température, et de l'hydrophobie du matériaux. La modélisation thermodynamique macroscopique confirme une intrusion à l'équilibre thermodynamique décrit par la loi de Kelvin. L'extrusion met en évidence un mécanisme de nucléation décrit par la loi de la barrière d'énergie critique. Elle est très bien approchée par une loi affine par morceaux correspondant aux domaines les plus favorables des deux géométries de noyaux de nucléation étudiées. Moyennant l'introduction d'un terme de tension de ligne négatif décrivant la modification des interactions au voisinage de la ligne triple, elle rend compte à la fois des résultats expérimentaux obtenus sur les matériaux MCM 41 et des simulations Monte Carlo d'un modèle de fluide confinée sur réseau.

Des essais en dynamique sur des systèmes de vérins hydrauliques et de barres d'Hopkinson ont permis de valider le comportement des matériaux en vue des applications. A l'intrusion, l'augmentation de la pression d'intrusion est liée à un phénomène de variation d'angle de contact avec la vitesse. Lorsque le débit imposé augmente, on observe une saturation de l'intrusion due à la dissipation visqueuse lors de l'écoulement. A la variation de la pression moyenne d'extrusion, caractéristique de la dynamique propre du mécanisme de nucléation, s'ajoute un phénomène de piégeage d'eau dans les porosités qui résultent d'accidents de nucléations multiples dans les pores. Les modèles associés fournissent une très bonne estimation des débits caractéristiques et permettent d'orienter la conception de matériaux optimaux.

Ces résultats ont été employés dans le cadre de deux contrats de recherche portant sur le développement d'amortisseurs de vibration pour l'industrie aéronautique et d'amortisseurs de chocs pour les transports. Pour un montage en écrêteur de force, les modèles mécaniques montrent un gain significatif sur les niveaux vibratoires et de contraintes dans la structure.

Abstract

Nanoporous materials-non wetting liquid assemblies offer new opportunities to develop damping devices for the mechanical industry. Experimental characterizations have highlighted the influence of pore size, hydrophoby and temperature on intrusion and extrusion curves. A macroscopic model confirms an intrusion step at thermodynamic equilibrium in the pore given by Kelvin law. At extrusion, a nucleation energy barrier governs the existence of metastable states. The nucleation law is deduced from the study of two possible shapes of critical nuclei and the associated energy barrier, taking into account a line term. Results are in agreement with both experimental observations and Monte Carlo simulations of a lattice model of confined fluid.

Experimental characterizations at medium and high speeds were performed to validate materials behaviors for the applications. The mean intrusion pressure increase is linked to a dynamic contact angle. At high speed, a viscous dissipation induced saturation was observed. At extrusion, the mean pressure extrusion decrease is well described by the nucleation dynamics while water entrapment results from multiple nucleation in a pore. Theoretical models give a good estimation of critical speeds.

The use of nanoporous materials-non wetting liquid assemblies in the development of vibration and shock damping devices has been studied as part of two research projects for the space and automotive industries. It shows substantial improvement of structures dynamical behaviors that motivate technology transfer.

Table des matières

Introduction	13
I Condensation capillaire d'un fluide mouillant dans des pores cylindriques.	19
I.1 La porosimétrie par adsorption d'azote.	20
I.2 Modèle thermodynamique macroscopique	22
I.2.1 Fluide tridimensionnel	22
I.2.2 Fluide dans un pore	23
I.2.3 Prise en compte des forces de Van Der Waals	24
I.2.4 Condensation capillaire et métastabilité	25
I.2.5 Isothermes d'adsorption d'azote théoriques	25
I.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux d'adsorption d'azote.	27
I.3.1 Résultats expérimentaux	27
I.3.2 Estimation des rayons de pores par la prise en compte des forces de Van Der Waals	32
I.4 Conclusion	34
II Equilibre thermodynamique et nucléation d'un fluide non mouillant dans des pores cylindriques	35
II.1 Revue bibliographique : Des matériaux désordonnés aux MCM 41	36
II.2 Résultats expérimentaux obtenus sur les MCM 41	38
II.2.1 Fonctionnalisation	38
II.2.2 Influence des paramètres expérimentaux	38

II.3	Modèles macroscopiques de nucléation.	41
II.3.1	Nucléation homogène	41
II.3.2	Nucléation hétérogène	42
II.3.3	Noyau à symétrie cylindrique : le bourrelet	43
II.3.4	Bulle en contact avec la paroi	44
II.3.5	Comparaison des 2 chemins de nucléation	48
II.4	Comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux	50
II.4.1	Première comparaison	50
II.4.2	Prise en compte de la tension de ligne	52
II.4.3	Conclusion	55
II.5	Vers la conception de matériaux idéaux.	56
II.6	Interprétations expérimentales	59
II.6.1	Connectivité dans les support MCM 48	59
II.6.2	Matériaux désordonnés.	62
II.7	Conclusion	63
III	Approche mésoscopique de la nucléation dans un pore cylindrique.	65
III.1	Modèle	66
III.1.1	Techniques de fonctionnelle de densité	66
III.1.2	Hamiltonien microscopique	66
III.1.3	Approximation champ moyen et fluctuations thermiques	67
III.2	Caractéristiques volumiques.	69
III.2.1	Diagramme de phase du fluide	69
III.2.2	Pressions	71
III.3	Caractéristiques surfaciques	73
III.3.1	Tension de surface liquide-vapeur	73
III.3.2	Angle de contact	78

III.3.3 Bilan	80
III.4 Equilibre dans un pore cylindrique	80
III.5 Chemins de nucléation	82
III.6 Barrière d'énergie	84
III.7 Conclusion	86
III.8 Conclusion générale	86
IV Méthodes expérimentales.	91
IV.1 Introduction Générale	91
IV.2 Introduction	92
IV.3 Dispositifs expérimentaux	92
IV.3.1 Conception des prototypes d'essais	93
IV.3.2 Ensachage	94
IV.3.3 Systèmes de sollicitation dynamique	95
IV.4 Technique des barres d'Hopkinson	96
IV.4.1 Barres d'Hopkinson classiques	97
IV.4.2 Barres d'Hopkinson lentes	100
IV.4.3 Type de chargement	102
IV.5 Caractérisation expérimentale	104
IV.5.1 Dynamique de l'intrusion	105
IV.5.2 Dynamique de l'extrusion	108
IV.5.3 Applications	113
IV.6 Conclusion	114
V Modèles dynamiques.	117
V.1 Bibliographie	117
V.1.1 Montée capillaire	117
V.1.2 Angle de contact dynamique	119

V.1.3	Glissement sur la surface solide	120
V.1.4	Conclusion de l'étude bibliographique	122
V.2	Écoulement et angles de contact dynamiques à l'intrusion.	122
V.2.1	Écoulement dans les pores	122
V.2.2	Angle de contact dynamique et hétérogénéités de surface	125
V.2.3	Conclusion	127
V.3	Nucléation et transfert en phase vapeur à l'extrusion	128
V.4	Conclusion	130
VI	Coefficient de diffusion d'un fluide confiné.	131
VI.1	Principe et méthode de résolution	131
VI.1.1	Mise en équation du problème	132
VI.1.2	Champ de vitesse par la méthode des réflexions	133
VI.1.3	Force subie par la particule	133
VI.2	Coefficient de diffusion en géométrie plane	134
VI.3	Coefficient de diffusion en géométrie cylindrique	136
VI.3.1	Position du problème	136
VI.3.2	Particule sur l'axe	138
VI.3.3	Particule excentrée	140
VI.3.4	Conséquences sur la mobilité moyenne.	141
VI.4	Conclusion	141
VII	Applications industrielles	143
VII.1	Amortisseur mécanique	144
VII.2	Amortisseurs de vibration	146
VII.2.1	Structures à 1 degré de liberté	146
VII.2.2	Modèle linéaire équivalent de l'amortisseur	149
VII.2.3	Application au système Aile-Mât-Moteur	150

VII.2.4 Conclusion	159
VII.3 Amortisseurs de chocs	159
VII.3.1 Contexte technologique	159
VII.3.2 Caractérisation des amortisseurs à technologie nanoporeuse.	161
VII.4 Conclusion	163
Conclusion et perspectives	165
Bibliographie	167
Annexe A : Champs et interactions de Van Der Waals	177
A.1 Champ crée par un potentiel en $1/r^6$	177
A.1.1 Demi espace infini	177
A.1.2 Cavité sphérique dans un milieu infini	178
A.1.3 Cavité cylindrique dans un milieu infini	178
A.2 Interaction de Van Der Waals	180
A.3 Energies de surface	181
Annexe B : Plans de conception du prototype d'essais pour barres d'Hopkinson	183
Annexe C : Modélisation Elements Finis de l'écoulement autour d'une particule en mouvement axiale dans un cylindre	189
C.1 Position du problème	189
C.2 Modélisation sous <i>FEMLAB</i>	190

Introduction

Lorsqu'on plonge un matériau poreux dans un liquide non mouillant, le liquide ne rentre pas naturellement dans les pores. Pour injecter le liquide dans les pores, il est nécessaire d'appliquer une pression. A une pression caractéristique P_{int} fonction de la taille des pores et de la non mouillabilité du matériau, le liquide remplit les pores. Initialement prédit par Smetana et Washburn [1], ce comportement a permis la mise au point de la technique de porosimétrie au mercure, par Henderson *et al.*, dans les années 1940. Lors de la descente en pression, plusieurs comportements ont été observés : extrusion à la pression d'intrusion, extrusion à une pression inférieure à la pression d'intrusion ou rétention du liquide (*c.f.* figure 1).

Dans les années 1980, l'idée d'utiliser ces propriétés à des fins technologiques a été émise et brevetée [2, 3, 4]. A l'intrusion, l'énergie mécanique volumique est transformée en énergie surfacique. A l'extrusion, l'hystérésis dans le diagramme pression-volume est caractéristique d'une dissipation d'énergie soit nulle (cas A), soit partielle (cas B), soit totale (cas C) : une partie ou la totalité de l'énergie surfacique est transformée en chaleur.

Ces propriétés peuvent être employées dans la conception de nouveaux systèmes mécaniques. On peut ainsi imaginer de nouveaux systèmes d'amortisseurs de chocs ou systèmes de butées mono-coup pour un comportement de type C. Des dispositifs amortisseurs de vibration peuvent être envisagés dans le cadre d'un comportement de type B. Lorsque l'hystérésis est faible ou nulle (comportement de type A), le système se comporte comme un ressort de raideur variable. La pression constante délivrée à l'extrusion peut être utilisée dans des systèmes type catapulte ou actionneur. La possibilité de solidifier le liquide à l'intérieur des pores en abaissant la température à pression constante permet de stocker l'énergie mécanique et la rend transportable : c'est l'effet "verrou thermique".

Chacun de ces effets a été vérifié plus ou moins récemment. L'effet verrou thermique a été mis en évidence durant cette thèse à partir d'alliages de Wood. Ces liquides métalliques présentent une tension de surface importante qui les rend non mouillant vis à vis de la plupart des matériaux. Surtout, la température de fusion-solidification vers 60°C rend cette expérience simple à réaliser. Après intrusion à température élevée et solidification, on vérifie qu'une partie du liquide est figée dans les porosités. Après chauffage à force constante on retrouve l'extrusion à la détente.

Les alliages de Wood, tout comme le mercure, sont des liquides extrêmement nocifs pour l'environnement. Dans l'objectif d'applications industrielles, des liquides plus "propres" sont

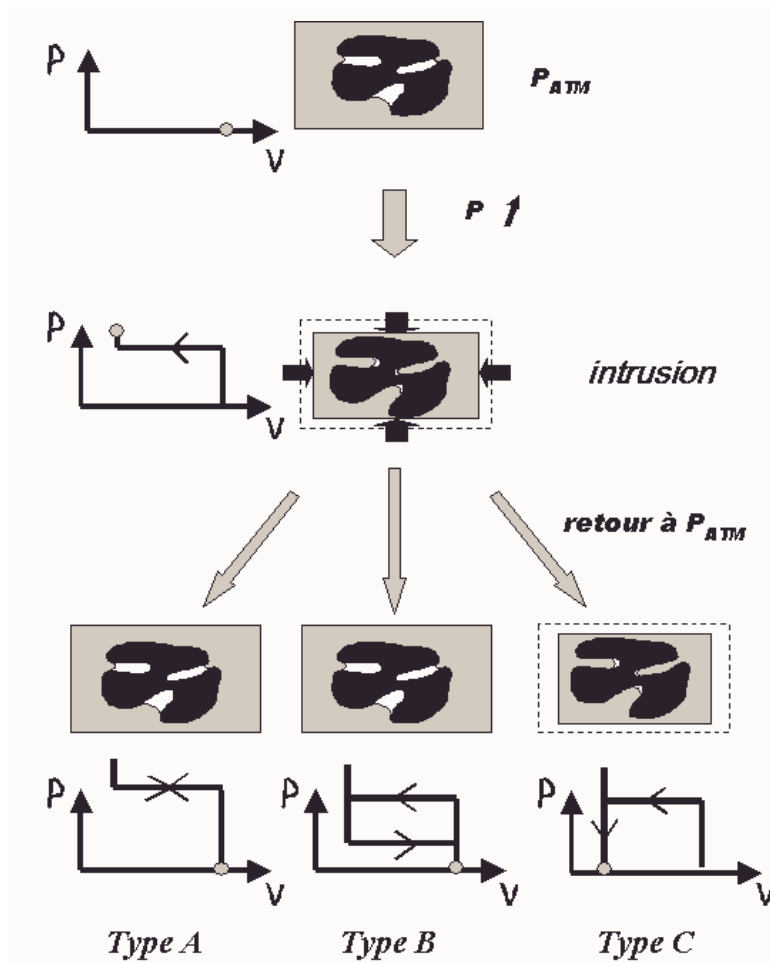


FIG. 1: Schéma de principe des trois types de comportement. Type A : intrusion et extrusion du liquide ont lieu à la même pression (l'énergie mécanique fournie au système est entièrement restituée). Type B : intrusion et extrusion ont lieu pour des pressions différentes (l'énergie mécanique est partiellement dissipée). Type C : l'extrusion n'est pas observée lors du retour à la pression initiale (toute l'énergie mécanique est dissipée).

recherchés. C'est ainsi que les premiers comportements de type B et C avec de l'eau ont été obtenus dès le début des années 90 sur des gels de silice rendus hydrophobes par greffage [5]. Un comportement de type A a été obtenu récemment sur des matériaux zéolites, aluminosilicates dont la structure cristalline hydrophobe présente des pores de dimension moléculaire [6].

Depuis, un important travail de recherche a été effectué. Il concerne la caractérisation thermodynamique du cycle quasi-statique [7] et sa description en dynamique [8, 9]. Des résultats étranges et intéressants ont été obtenus et tendent à montrer qu'un usage cyclique est envisageable pour des fréquences allant jusqu'à 20Hz. Cependant, les phénomènes physiques à la base du comportement (retard à l'extrusion et dissipation de l'énergie principalement) n'ont toujours pas été clairement décrits. Quant à la dynamique, il s'agit d'un champ d'investigation quasiment vierge, les premières études sur le sujet restant à confirmer.

L'avènement des matériaux à tensioactifs structurants a récemment permis d'obtenir des cycles d'intrusion-extrusion d'eau avec des MCM 41 rendus hydrophobes par greffage [10, 11]. Ces matériaux à base silice présentent une distribution poreuse quasiment idéale constituée de pores cylindriques indépendants de même rayon. Les résultats expérimentaux peuvent alors être comparés aux prévisions des modèles théoriques, en s'affranchissant des effets de la connectivité entre les pores.

Cette thèse est écrite en deux parties. Elle se veut le lien entre la modélisation physique et le développement de dispositifs mécaniques pour les applications.

La première partie présente les résultats expérimentaux obtenus en quasi-statique sur les matériaux type MCM 41 et la comparaison avec les modèles théoriques associés. Deux paramètres principaux entrent en jeu : la taille des porosités et la non mouillabilité de la matrice vis-à-vis de l'eau. Bien que difficile à obtenir à l'échelle nanométrique, la connaissance de ces valeurs dans les expériences est indispensable. L'angle de contact est en principe interpolé à partir de sa valeur à l'échelle macroscopique tandis que le rayon des pores est déterminé par une méthode de porosimétrie à l'azote. Les modèles sous-jacents pour cette dernière sont relativement simplistes et nous avons vérifié leur validité en proposant un modèle macroscopique de la condensation capillaire prenant en compte les force de Van Der Waals. Cette étude nous permettra d'introduire les deux phénomènes physiques indispensables à la compréhension des cycles d'intrusion-extrusion d'eau dans des matrices hydrophobes : l'équilibre thermodynamique et la nucléation. Le premier définit les conditions de pression pour que l'eau dans un pore soit en phase liquide ou vapeur et permet d'interpréter la courbe d'intrusion. Le second décrit la dynamique de transition d'un état liquide métastable à un état vapeur à partir d'un critère de barrière d'énergie d'activation. Il permet d'expliquer la présence d'états métastables dans nos systèmes. Deux approches, macroscopique et mésoscopique, seront présentées et comparées aux résultats expérimentaux.

Les modèles quasi-statiques d'intrusion d'eau montrent une influence relativement faible de la vitesse de sollicitation sur le comportement. La vérification expérimentale est l'objet de la deuxième partie. Elle passe par la conception de cellules d'essais adaptées. Les résultats en dynamique moyenne vitesse (pour des fréquences de sollicitation de l'ordre de 10Hz) et grande

vitesse (pour des applications de type amortisseurs de chocs) sur des matériaux type MCM 41 seront présentés et confrontés à des modèles macroscopiques d'écoulement, d'angles de contact dynamiques et de diffusion. A cette échelle, un glissement partiel du fluide sur la paroi solide peut être observé lors de l'écoulement. Une méthode de caractérisation de la longueur de glissement consiste à déterminer son influence sur la diffusion de particules fluorescentes au voisinage d'une paroi solide. Afin d'étudier la faisabilité d'une caractérisation directe de nos matériaux, un modèle analytique hydrodynamique en géométrie cylindrique est présenté et comparé à des calculs éléments finis. Finalement, l'intérêt de tels matériaux pour des applications de type amortisseur de vibrations sera étudié sur un modèle simplifié d'un ensemble aile-mât-moteur.

PARTIE I

COMPORTEMENT QUASI-STATIQUE

Chapitre I

Condensation capillaire d'un fluide mouillant dans des pores cylindriques.

Les milieux poreux constituent l'élément essentiel de notre application, comme dans de nombreux processus industriels. Pour des porosités de l'ordre de 2 à 50 nm, ils sont utilisés comme support catalytique en chimie, élément de filtration pour la dépollution ou dans le stockage de substances. De leurs caractéristiques dépendent le rendement des réactions ou la sélectivité des membranes. La connaissance de leur texture poreuse (taille et forme des pores, connectivité entre les pores, surface spécifique, perméabilité) est indispensable non seulement pour l'optimisation des procédés, mais également pour la maîtrise de leur élaboration [12, 13].

Les phénomènes physiques rencontrés à cette échelle (adsorption, diffusion) sont encore largement méconnus et limitent l'analyse de tels processus à une approche empirique. Dans le cas d'un fluide, le confinement engendre une modification des mécanismes de changement de phase due à la compétition entre les interactions fluide-fluide et fluide-solide.

L'azote liquide présente une grande affinité avec la plupart des solides : il a un fort pouvoir mouillant. Sous forme gazeuse, il peut condenser sur une surface solide pour donner naissance à un film liquide dont l'épaisseur dépend de la température et de la pression. Ce comportement est à la base des techniques de porosimétrie par adsorption de gaz, le gaz pouvant être également de l'argon ou un alcane. Différents modèles ont été proposés et autorisent, après ajustement expérimental des paramètres, une détermination de la surface spécifique et de la taille des pores.

A l'origine du pouvoir mouillant des gaz, les forces de Van Der Waals à longue portée s'expriment dans le cadre d'un modèle macroscopique par un terme de pression de disjonction. Largement connu pour une géométrie plane, il s'obtient pour un pore cylindrique à partir de l'énergie d'interaction entre le solide, un film de liquide et la vapeur associée. Intégré dans l'expression du potentiel thermodynamique du système, les états d'équilibre et métastables sont alors parfaitement définis et les isothermes prédites peuvent être comparées aux résultats

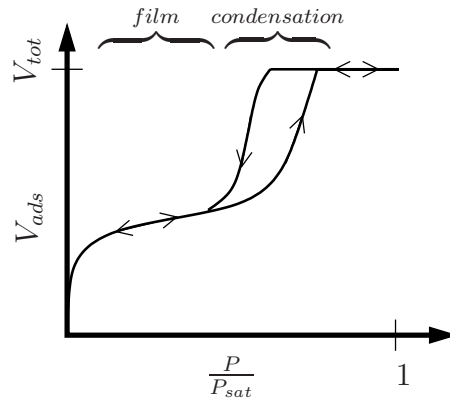


FIG. I.1: Représentation schématique des isothermes d'adsorption d'azote.

expérimentaux.

C'est l'objet de ce chapitre. L'intérêt est double :

- cette étude sera l'occasion de présenter les concepts thermodynamiques et de capillarité qui permettent de caractériser les phénomènes de condensation capillaire en présence de phases solides, liquides et vapeurs.
- les mécanismes de transition liquide-vapeur (équilibre, spinodale) seront mis en évidence, de même que la possibilité de transition par franchissement de barrière d'énergie.

I.1 La porosimétrie par adsorption d'azote.

La technique de porosimétrie à l'azote consiste à mesurer, à température constante, la quantité de fluide adsorbée sur la surface des pores en fonction de la pression du gaz lorsque celle-ci croît (adsorption) ou décroît (désorption) entre 0 et la pression de saturation de l'azote (1 atm à 77°K). Deux domaines sont alors identifiables (*c.f.* figure I.1). Pour les basses pressions (0-quelques dixièmes de la pression de saturation) l'isotherme d'adsorption traduit l'apparition d'un film d'azote liquide à la surface des pores par physiosorption. A haute pression, les variations brutales de l'isotherme indiquent un phénomène de condensation capillaire dans les pores.

La modélisation de chacun de ces deux régimes permet d'obtenir des informations complémentaires sur la texture poreuse [10, 14]. La théorie Brunauer-Emmett-Teller (BET) est basée sur le principe de l'adsorption multicouche (*c.f.* figure I.2) [15]. A pression et température fixées, l'équilibre d'un film liquide sur un substrat plan avec sa vapeur permet d'écrire l'égalité des taux d'évaporation et de condensation, fonction de la pression du gaz. En première approximation, on peut considérer 2 cas distincts : celui d'un film monocouche avec prise en compte de l'influence du substrat, et celui des films multicouches dans l'approche tridimensionnelle. L'isotherme expérimentale permet alors de calculer le volume de la monocouche de liquide et à partir de la surface occupée par une molécule sur la paroi, la valeur de la surface spécifique du substrat.

Le phénomène de condensation capillaire est régi par la loi de Kelvin traduisant l'équilibre

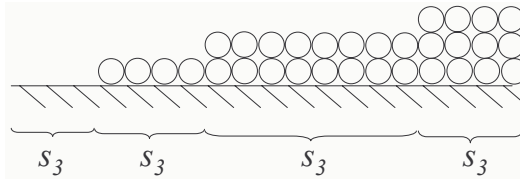


FIG. I.2: Schéma du principe de l'adsorption multicouche à la base de la théorie BET.

thermodynamique du fluide (liquide ou vapeur) dans un pore. Elle donne, en fonction de la pression, une taille critique des pores, les plus petits étant remplis de liquide, les plus gros dans l'état vapeur. Le volume poreux cumulé mesuré sur l'isotherme expérimentale fournit par dérivation la distribution de tailles de pores dans le matériau. Toutefois, cette approche est seulement approximative car la loi de Kelvin ne prend pas en compte la présence de films sur la surface solide (*c.f.* figure I.3). Le modèle Barret-Joyner-Halenda (BJH) [16] apporte les corrections nécessaires en utilisant la connaissance a priori de l'épaisseur des films en fonction de la pression.

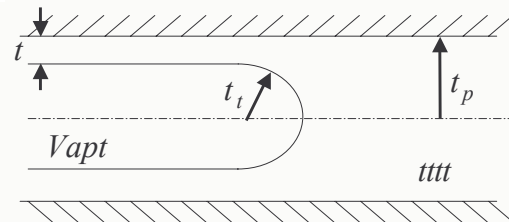


FIG. I.3: Schéma de principe du modèle BJH.

Ces modèles montrent le rôle central de l'épaisseur du film adsorbé. Si elle peut être négligée dans le cas de macropores, sa modélisation est indispensable pour la caractérisation quantitative des mésopores. La méthode d'isotherme standard (modèle BJH) qui utilise une caractérisation expérimentale préalable ne prend pas en compte une éventuelle influence du confinement.

L'origine physique du film adsorbé a été proposée en premier lieu par Sam et Cole [17] et Derjaguin [18]. Il s'agit des forces de Van Der Waals qui peuvent être introduites dans l'équation de Kelvin sous la forme d'une pression de disjonction, fonction de la constante de Hamaker caractérisant les interactions solide-liquide-vapeur et de l'épaisseur des films. Ces considérations ont été abordées dans des travaux récents portant sur la condensation capillaire dans des pores plans [19]. En géométrie cylindrique, Celestini [20] a ajouté un terme phénoménologique à l'expression du potentiel thermodynamique pour écrire la condition d'équilibre dans le pore. Nous proposons ici un calcul des champs d'interactions de Van Der Waals en géométrie cylindrique. Il donne une expression exacte du terme de pression de disjonction.

I.2 Modèle thermodynamique macroscopique

I.2.1 Fluide tridimensionnel

L'interprétation des mécanismes de changement de phase fait appel aux notions fondamentales de la thermodynamique, à savoir celles d'équilibre, de potentiels thermodynamiques et d'énergies de surfaces. L'état d'un système thermodynamique dépend des variables d'état soit la température, la pression ou le potentiel chimique. Un bref rappel est proposé ici.

Un fluide se trouve traditionnellement sous deux états : liquide et vapeur. Son comportement dans chacun des ces états, appelés phases, obéit à une équation d'état [21] reliant température T , pression P et potentiel chimique μ . Il s'agit de la loi d'incompressibilité pour un fluide et celles des gaz parfaits pour la vapeur. Dans des conditions particulières de pression et de température, (P_{sat}, μ_{sat}, T) , les phases liquide et vapeur peuvent coexister : on est à saturation. En dehors de cet état de coexistence, les pressions de liquide P_L et vapeur P_V à température constante s'obtiennent en fonction du potentiel chimique μ à partir de la relation de Gibbs-Duhem $-vdp + d\mu = 0$:

$$\begin{aligned} P_L &= P_{sat} + \rho_L(\mu - \mu_{sat}) \\ P_V &= P_{sat} e^{\frac{\mu - \mu_{sat}}{k_B T}} \end{aligned} \quad (\text{I.1})$$

où k_B est la constante de Boltzmann et ρ_L est la densité de l'eau à l'état liquide. La pression de vapeur est une fonction très faiblement variable du potentiel chimique ($P_V \approx P_{sat}$) alors que la pression de liquide varie beaucoup. On en déduit en notant ρ_V la densité de l'état vapeur

$$P_L - P_V = (P_L - P_{sat}) - (P_V - P_{sat}) \simeq (\rho_L - \rho_V)(\mu - \mu_{sat}) \quad (\text{I.2})$$

L'état liquide est un état condensé : les interactions entre les molécules sont attractives. En coexistence avec la phase vapeur, les molécules situées à l'interface perdent une partie de l'énergie de cohésion : la création d'une interface liquide-vapeur a un coût énergétique représenté par une tension de surface γ_{LV} positive [22, 23]. De la même manière, les tensions de surfaces solide-liquide γ_{SL} et solide-vapeur γ_{SV} caractérisent les affinités relatives du solide avec le fluide. Suivant la valeur du paramètre de mouillabilité $s = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$, le liquide sera dit totalement mouillant ($s > 1$, cas de l'azote à 77°K sur la plupart des solides), à mouillage partiel plutôt mouillant ($0 < s < 1$), plutôt non mouillant ($-1 < s < 0$), ou totalement non mouillant ($s < -1$). L'angle de contact θ défini par la loi d'Young

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{I.3})$$

décrit l'équilibre de la ligne triple solide-liquide-vapeur schématisée figure I.4 pour une goutte posée sur un substrat solide.

A température T et potentiel chimique μ fixés, l'état d'équilibre thermodynamique est donné par la minimisation du Grand Potentiel Ω . Dans le cas d'un fluide tridimensionnel, $\Omega = -PV$ avec P est la pression du fluide et V son volume. Il détermine le diagramme de phase du fluide. Des valeurs du potentiel chimique supérieures (resp. inférieures) à la saturation rendent la phase

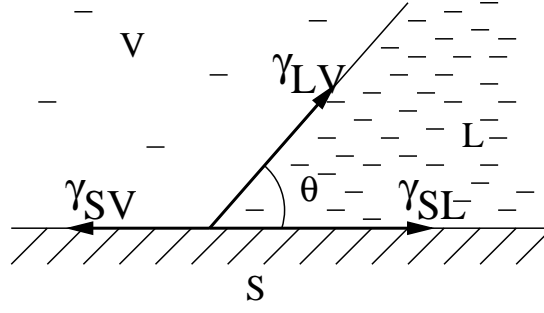


FIG. I.4: Relation de Young et Dupré pour un liquide non mouillant en regard de la surface solide.

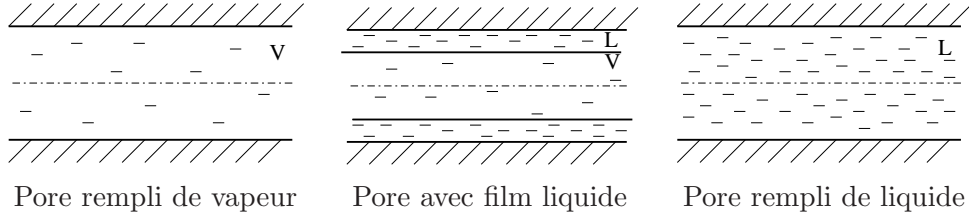


FIG. I.5: Fluide dans un pore cylindrique.

liquide (resp. vapeur) stable. En dehors de leur domaine favorable, les phases liquide et vapeur peuvent toutefois exister : elles sont dans un état métastable (liquide surchauffé, vapeur sous refroidie) correspondant à un minimum local du Grand Potentiel.

I.2.2 Fluide dans un pore

Pour un fluide confiné dans un pore plan ou cylindrique infini, l'existence d'interfaces modifie le diagramme de phase . Elles sont prises en compte dans l'énergie totale du système en ajoutant les termes d'énergie de surface. Les expressions du Grand Potentiel lorsque le pore est rempli de vapeur Ω_V , de liquide Ω_L ou en présence de films Ω_{films} sont :

$$\begin{aligned}
 \Omega_V &= -P_V V_V + \gamma_{SV} A_{SV} \\
 \Omega_L &= -P_L V_L + \gamma_{SL} A_{SL} \\
 \Omega_{films} &= -P_V V_V - P_L V_L + \gamma_{SL} A_{SL} + \gamma_{LV} A_{LV}
 \end{aligned} \tag{I.4}$$

où V_V et V_L sont les volumes de vapeur et de liquide et A_{SV} , A_{SL} , et A_{LV} les aires des interfaces solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur dans chacune des configurations (*c.f.* figure I.5).

Lorsque le fluide est partiellement mouillant ($\gamma_{SL} + \gamma_{LV} > \gamma_{SV}$), la configuration avec des films liquides n'est jamais favorable. L'équilibre thermodynamique est donnée par l'égalité des potentiels thermodynamiques $\Omega_V = \Omega_L$ (loi de Kelvin) :

$$\frac{V_{pore}}{A_{pore}} = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SV}}{P_L - P_V} \tag{I.5}$$

Il est atteint à un potentiel chimique μ inférieur à la saturation du fluide tridimensionnel μ_{sat} .

Pour un fluide mouillant ($\gamma_{SL} - \gamma_{LV} + \gamma_{LV} < 0$), $\Omega_{films} < \Omega_V$ quelquesoit μ . L'épaisseur

du film stable e est fixée par

$$\frac{\partial \Omega_{films}}{\partial e} = 0 \quad (\text{I.6})$$

La valeur obtenue $e \rightarrow 0$ n'a pas de sens physique dans l'approximation macroscopique où l'on néglige les phénomènes à l'échelle moléculaire. Leur prise en compte est indispensable.

I.2.3 Prise en compte des forces de Van Der Waals

Les forces de dispersion à l'échelle moléculaire peuvent être prises en compte dans le Grand Potentiel par un terme d'énergie de Van Der Waals.

Cas plan

Dans le cas plan, la correction du potentiel thermodynamique peut s'exprimer simplement pour un système solide-film-vapeur plan à partir de la constante de Hamaker A_{SLV} . Sa valeur est négative en situation de mouillage total et le Grand Potentiel par unité de surface, pour une épaisseur e du film s'écrit [24]

$$\omega_{SLV} = \frac{\partial \Omega}{\partial A} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \frac{A_{SLV}}{12\pi e^2} \quad (\text{I.7})$$

Cette expression est obtenue à partir de l'intégration sur un demi-plan infini du potentiel d'interaction de Van Der Waals en $1/r^6$ (*c.f.* annexe A). On retrouve ainsi l'expression de la pression de disjonction initialement introduite par l'école Dejarguin [25] :

$$\Pi_d = -\frac{\partial \omega_{SLV}}{\partial e} = -\frac{A_{SLV}}{6\pi e^3} \quad (\text{I.8})$$

Dans le cas d'un pore plan de hauteur H dont les 2 surfaces sont recouvertes par des films liquides d'épaisseur e , l'expression devient :

$$\omega_{films} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \frac{2A_{SLV}}{12\pi e^2} - \frac{2A_{SLV}}{12\pi(H-e)^2} - \frac{A_{LV L}}{12\pi(H-2e)^2} - \frac{A_{SLS}}{12\pi H^2} \quad (\text{I.9})$$

Les deux premiers termes correctifs correspondent aux interactions des films avec le solide, le troisième aux interactions film-film et le dernier aux interactions solide-solide. En première approximation, on peut négliger l'épaisseur e devant la taille du pore, et obtenir l'expression du Grand Potentiel à température T et potentiel chimique μ fixés [19] :

$$\frac{\Omega_{films}}{A} = -P_V(H-2e) - P_L 2e + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \frac{2A_{SLV}}{12\pi e^2} \quad (\text{I.10})$$

où A est la surface des plans.

Cas cylindrique

L'expression dans le cas cylindrique prend une forme similaire, calculée en première approximation à partir d'une estimation de l'énergie de cohésion de Van Der Waals d'un cylindre

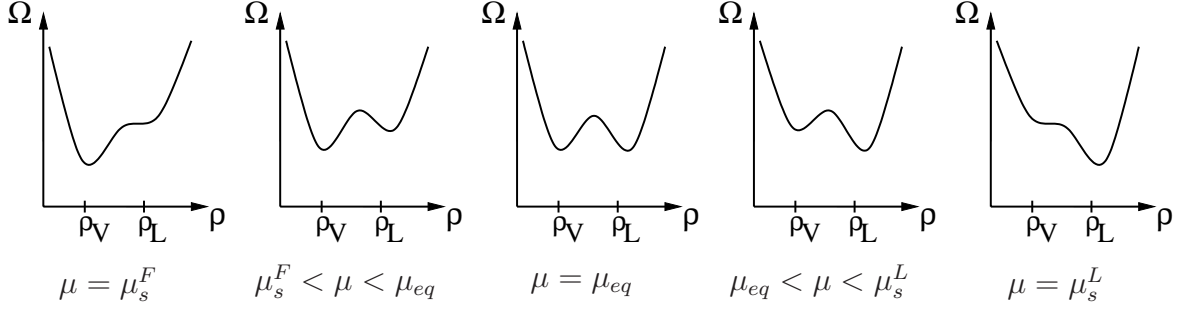


FIG. I.6: *Grand Potentiel d'un fluide dans un pore cylindrique en fonction de la densité moyenne pour différents potentiels chimiques.*

de longueur L au sein d'un milieu infini (*c.f.* annexe VII.4).

$$\frac{\Omega_{film}}{2\pi L} = -P_V \frac{r^2}{2} - P_L \frac{(R^2 - r^2)}{2} + \gamma_{SL}R + \gamma_{LV}r - \frac{A_{SLV}}{12\pi(R-r)^2} \frac{2r^2(R^2 + r^2)}{R(R+r)^2} \quad (\text{I.11})$$

avec R le rayon du pore et $e = R - r$ l'épaisseur du film. Elle vérifie :

$$(P_L - P_V)r + \gamma_{LV} - \frac{A_{SLV}}{6\pi(R-r)^3} \frac{2rR(R^2 + 3r^2)}{(R+r)^3} = 0 \quad (\text{I.12})$$

On retrouve le cas plan dans la limite des grands rayons.

I.2.4 Condensation capillaire et métastabilité

L'équilibre thermodynamique du fluide totalement mouillant dans le pore cylindrique, entre un état "liquide" et un état "gaz + film liquide", est donné par la relation $\Omega_L = \Omega_{film}$. Elle fixe le potentiel chimique μ_{eq} qui distingue le domaine de la phase liquide favorable $\mu > \mu_{eq}$ et celui de la phase film $\mu < \mu_{eq}$. Comme pour le fluide tridimensionnel, ces phases peuvent toutefois exister dans un état métastable en dehors de leur domaine. Ceci est représenté figure I.6.

On distingue alors 4 domaines en fonction du potentiel chimique :

- $\mu < \mu_s^F$: phase film inconditionnellement stable (pas de minimum local de Grand Potentiel pour la phase liquide)
- $\mu_s^F < \mu < \mu_{eq}$: phase film stable et phase liquide métastable
- $\mu_{eq} < \mu < \mu_s^L$: phase liquide stable et phase film métastable
- $\mu > \mu_s^L$: phase liquide inconditionnellement stable (pas de minimum local de Grand Potentiel pour la phase film).

Les potentiels chimiques limites μ_s^F et μ_s^L correspondent aux spinodales des états film et liquide. Nous y reviendrons.

I.2.5 Isothermes d'adsorption d'azote théoriques

Pour caractériser les phénomènes de condensation capillaire de l'azote à $77^\circ K$ dans les matériaux poreux, une analyse fine des conditions expérimentales est nécessaire. La longueur finies des pores imposent deux remarques :

- A l’extérieur des pores, aux potentiels chimiques $\mu < \mu_{sat}$, le fluide se trouve dans son état vapeur d’équilibre. L’existence d’une interface liquide-vapeur à l’extrémité du pore permet un changement de phase dans le pore à l’équilibre, représenté par la propagation du ménisque (modèle BJH).
- en première approximation, on peut considérer la longueur du pore suffisamment grande pour négliger les termes relatifs aux extrémités dans l’expression du Grand Potentiel. Le Grand Potentiel par unité de longueur donné en équation I.11 détermine alors les états d’équilibre stable et métastable du système.

L’adsorption débute avec une pression de vapeur nulle $P_V = 0$ *i.e.* $\mu = -\infty$ et un pore est rempli de vapeur. Lorsqu’on augmente le potentiel chimique jusqu’à l’équilibre thermodynamique dans le pore μ_{eq} , un film de vapeur d’épaisseur croissante apparaît dans le pore. Au delà de cette valeur de potentiel chimique, le système reste dans l’état film métastable. Le passage à l’état liquide stable est rendu impossible par l’existence d’une barrière d’énergie. Lorsque le potentiel chimique est suffisamment élevé ($\mu = \mu_s^L$), la barrière d’énergie s’annule et le système subit une condensation capillaire de type spinodale. A la désorption (*i.e.* décroissance du potentiel chimique), le système reste dans l’état liquide jusqu’à l’équilibre thermodynamique. La présence de la phase vapeur à l’extérieur des pores permet la transition immédiate entre l’état liquide et l’état film. Le retour à $P_V = 0$ correspond à l’amincissement réversible du film de liquide sur la paroi.

La figure I.7 représente le Grand Potentiel par unité de longueur Ω_{SLV}/L obtenu à partir de l’équation I.11 pour un film d’azote à $77^\circ K$ sur la surface d’un pore cylindrique à différentes valeurs du potentiel chimique μ . L’expression diverge pour une épaisseur du film nulle $R - r \rightarrow 0$ en raison de l’approximation sur la distance de coupure $D_0 \sim 0$ effectuée dans les calculs de l’énergie d’interaction (*c.f.* annexe VII.4). En $r = 0$, le terme de tension de surface liquide-vapeur $\gamma_{LV}r$ s’annule et on retrouve la valeur du Grand Potentiel pour un pore rempli de liquide. La détermination numérique à chaque potentiel chimique des minimums locaux et globaux sur $r \in [0, R]$ permet de calculer l’épaisseur du film stable et métastable ainsi que les transitions de condensation et évaporation capillaire à l’équilibre et par spinodale.

D’un point de vue théorique, le modèle représente très bien l’influence des forces de Van Der Waals sur les mécanismes de condensation capillaire (*c.f.* figure I.8). Pour différentes valeurs de la constante de Hamaker, l’épaisseur du film de liquide varie et modifie la position de l’équilibre et de la spinodale. Pour des grands rayons de pores ($R > 4 \text{ nm}$) l’hystérésis en pression de condensation $\Delta(P_V/P_{sat})$ est indépendant de la constante de Hamaker et caractéristique de la taille du pore. Une telle remarque laisse imaginer de nouvelles méthodes de détermination des rayons de pores en s’affranchissant de la caractérisation du film condensé sur la surface solide. Pour les ordres de grandeurs attendus de la constante de Hamaker et des rayons de pores supérieurs à 1 nm , l’hystérésis reste significatif. Le modèle ne prédit pas de comportement réversible entre adsorption et désorption.

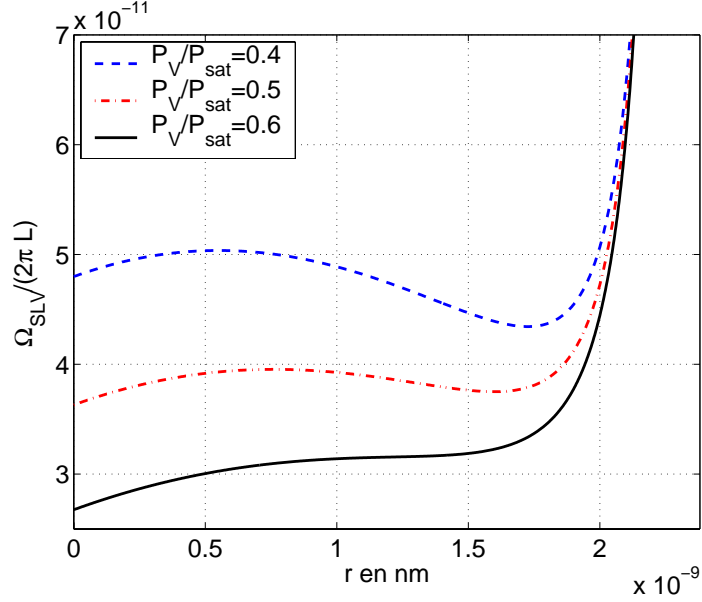


FIG. I.7: Grand potentiel par unité de longueur en fonction du rayon du cylindre de vapeur r dans un pore de rayon $R = 2.38$ nm (l'épaisseur du film vaut $R - r$) d'un film d'azote ($\gamma_{LV} = 0.0087$ J/m², $\rho_L = 1.74 \times 10^{28}$ m⁻³) à $T = 77^\circ$ K pour une constante de Hamaker $A_{SLV} = -5 \times 10^{-20}$ J. Les courbes représentées pour différentes valeurs du potentiel chimique (c.f. equations I.1) correspondent aux états stables du film ($P_V/P_{sat} = 0.4$), du liquide avec film métastable ($P_V/P_{sat} = 0.5$) et du liquide après la spinodale ($P_V/P_{sat} = 0.6$).

I.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux d'adsorption d'azote.

I.3.1 Résultats expérimentaux

Les matériaux MCM 41 étudiés dans le cadre de cette thèse ont été obtenus auprès du Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique de Montpellier et caractérisés à l'azote par leur soins. Le procédé de fabrication présenté succinctement ici permet de mieux comprendre l'origine de la porosité très bien calibrée et non connectée.

En milieu aqueux, des molécules constituées d'une entité apolaire à caractère hydrophobe (par exemple une chaîne d'alkyle) et d'une entité polaire hydrophile sont capables de s'organiser en agglomérats (micelles) de géométries particulières. En fonction de la température, du pH et de la concentration, on peut obtenir des amas sphériques ou cylindriques. La précipitation de silicates ou aluminosilicates autour de ces micelles puis leur calcination permet d'obtenir une porosité dont le rayon est fonction de la taille des micelles et la connectivité de leur organisation initiale. Pour les micelles cylindriques utilisées dans la conception des MCM 41, le rayon est unique (de l'ordre de quelques nanomètres) et leur longueur de plusieurs centaines de nanomètres. Elles forment en solution un réseau hexagonal $2D$, la troisième dimension étant occupée par la longueur. La porosité obtenue n'est pas connectée (c.f. image I.9). Pour plus de détails sur ces matériaux, le lecteur se reportera à [10, 26].

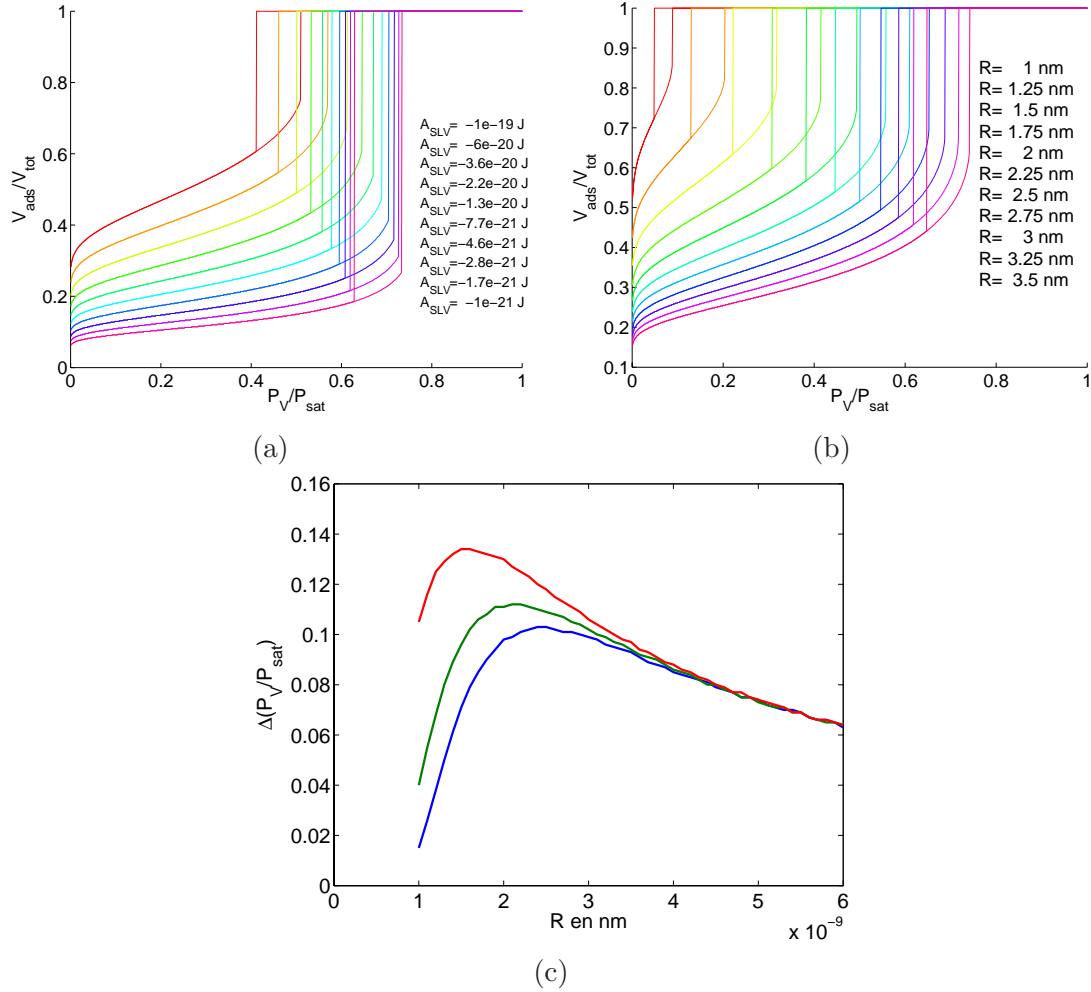


FIG. 1.8: (a) Isothermes d'adsorption théoriques pour différentes valeurs de la constante de Hamaker A_{SLV} pour un pore de rayon $R = 2.38$ nm. (b) Isothermes d'adsorption théoriques pour différents rayons de pores R ($A_{SLV} = -5.0 \times 10^{-20}$ J). (c) Hystérésis $\Delta(P_V/P_{sat})$ en fonction du rayon de pores pour (de bas en haut) $A_{SLV} = -1.0 \times 10^{-19}$ J, -5.0×10^{-20} J et $A_{SLV} = -1.0 \times 10^{-20}$ J

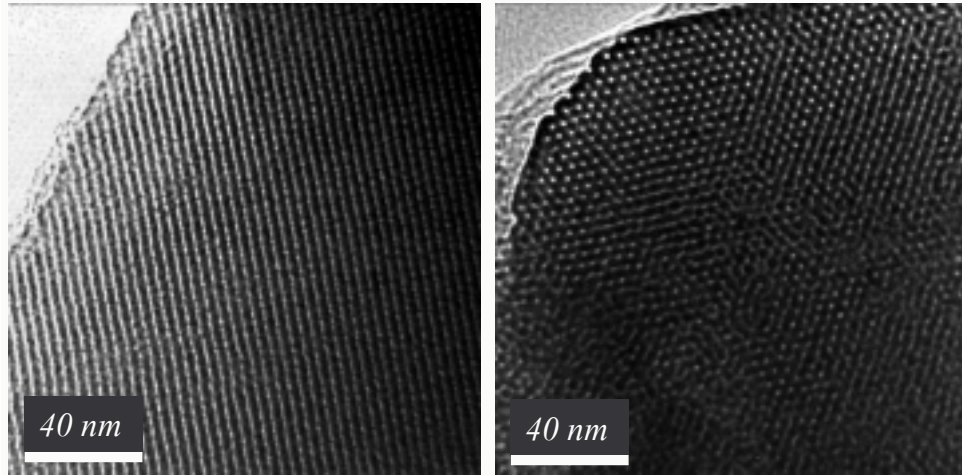


FIG. I.9: Coupe longitudinale et transversale des porosités cylindriques dans les MCM41 obtenus par microscopie MET (ref. [10])

4 supports ont ainsi été obtenus par modification de la molécule initiale et précipitation de silice. Ils seront référencés par M_1 , M_2 , M_3 et M_4 . Il est possible d'augmenter le volume des micelles en ajoutant initialement un solvant apolaire. La taille des porosités est plus importante sur les 3 matériaux ainsi obtenus : M_5 , M_6 et M_7 . Les isothermes d'adsorption d'azote sont présentées figures I.10 et I.11 et les rayons estimés par la méthode BJH sont indiqués tableau I.a. Ces valeurs sont confirmées par des mesures de thermoporométrie [27], et de porosimétrie au mercure.

Support	Rayon estimé par la méthode BJH (nm)	Rayon estimé par fit de l'isotherme théorique (nm)
M_1	1.20	1.39
M_2	1.40	1.57
M_3	1.60	1.75
M_4	1.80	1.95
M_5	2.50	2.33
M_6	3.00	3.10
M_7	5.00	4.93

TAB. I.a: Valeurs des rayons de pores estimés par la méthode BJH et par le fit de l'isotherme théorique pour les supports MCM 41.

Les isothermes obtenues présentent plusieurs caractéristiques non prise en compte dans le modèle thermodynamique :

- un film d'azote liquide se forme sur la surface extérieure du matériau en même temps que dans les pores (*c.f.* figure I.9). Son volume varie de manière linéaire en fonction de la pression sur l'ensemble de la gamme de pression $P_V/P_{sat} \in [0, 1]$ et doit être pris en compte pour corriger les isothermes d'adsorption. Les isothermes corrigées sont présentées figures I.10 et I.11).
- dans le cas des supports M_5 , M_6 et M_7 , l'ajout d'un solvant apolaire pour augmenter le

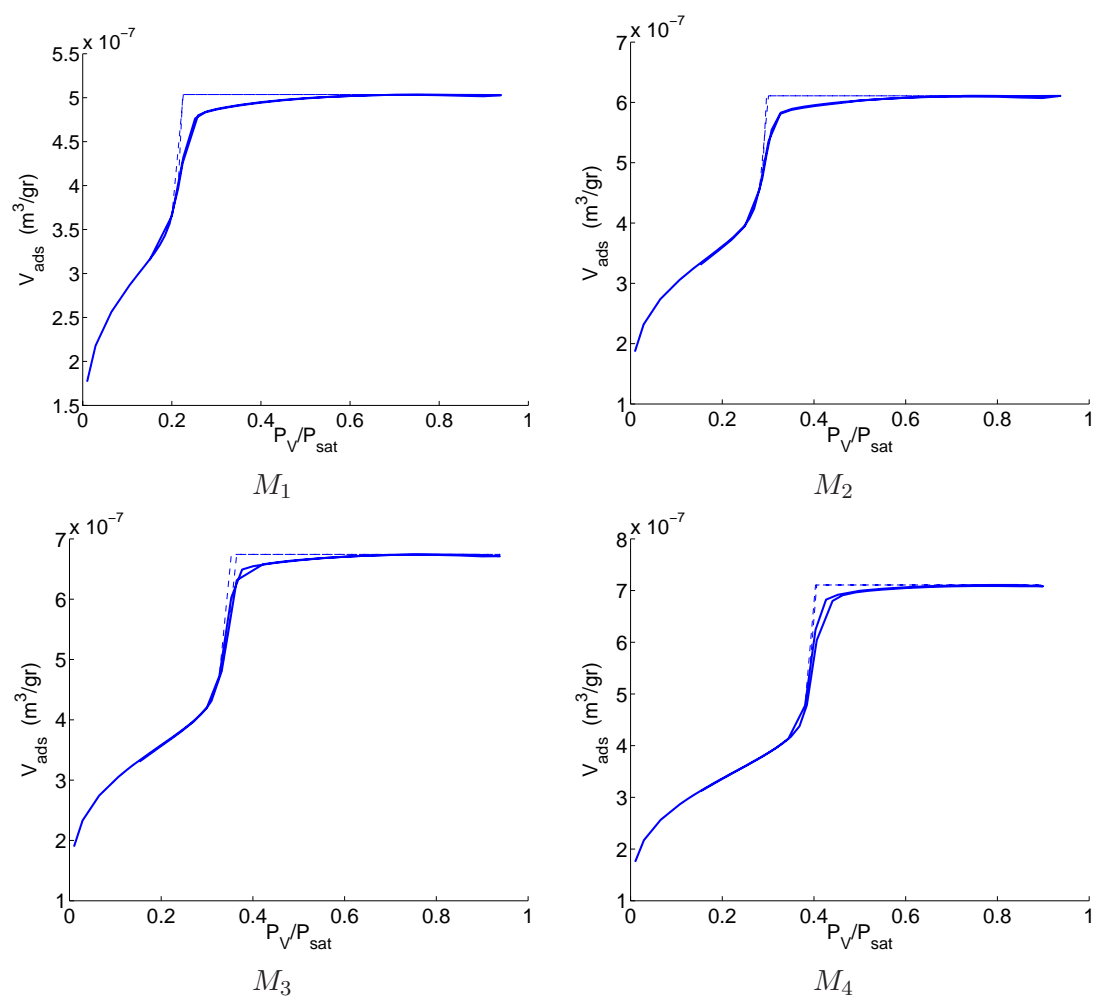


FIG. I.10: Isothermes d'adsorption d'azote à 77°K sur les supports M_1 , M_2 , M_3 et M_4 et courbes idéalisées (tirets).

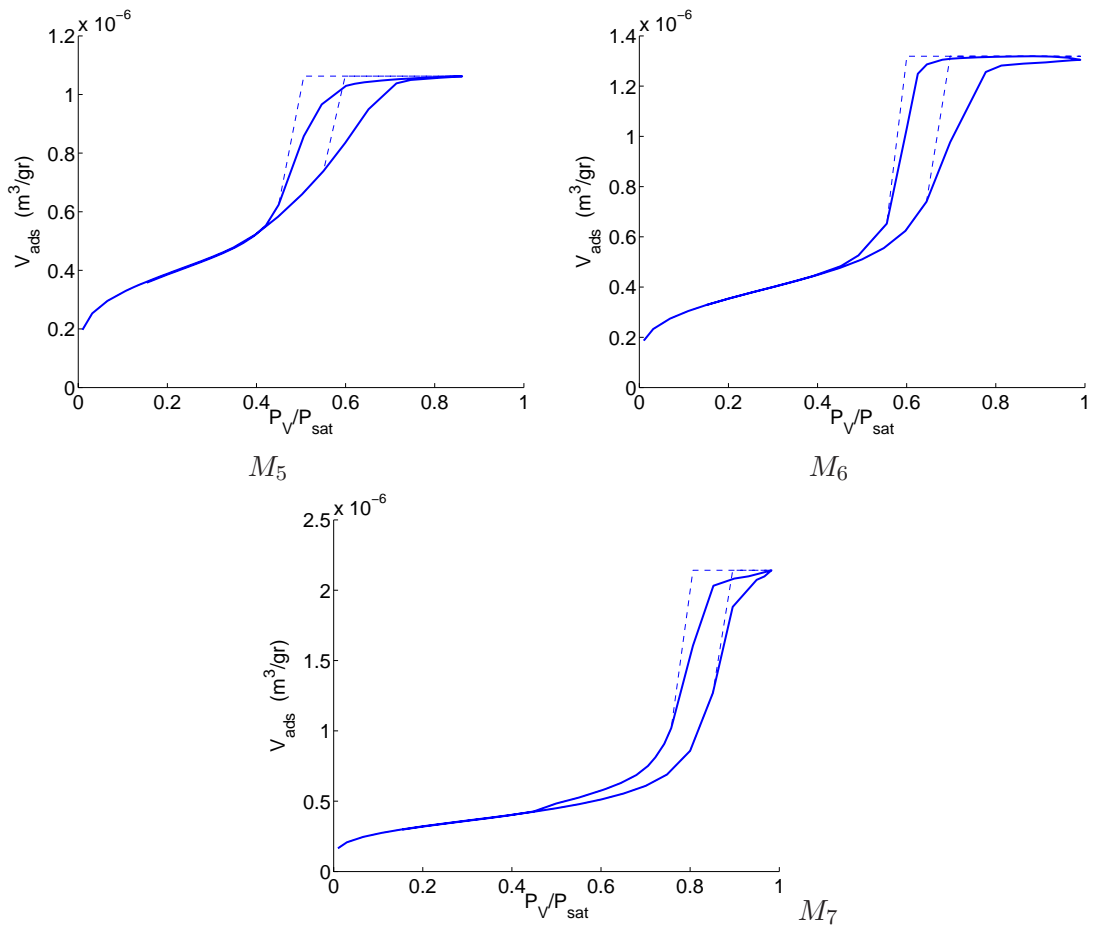


FIG. I.11: Isothermes d'adsorption d'azote à 77°K sur les matériaux M_5 , M_6 et M_7 et isothermes idéalisées (tirets).

volume des micelles entraîne une dispersion de la taille des pores que nous avons négligée dans le modèle thermodynamique

- la variation du volume d’azote adsorbé dans la gamme des hautes pressions (pressions supérieures à la pression de condensation capillaire) traduit une légère variation de la densité de l’azote liquide là encore ignorée dans le modèle thermodynamique.

Afin de comparer les résultats théoriques et expérimentaux, des isothermes idéalisées ont été définies (*c.f.* figures I.10 et I.11) et normalisés par le volume poreux total. Elles sont déduites des isothermes expérimentales en ne retenant que les points caractéristiques de la condensation du film et de la condensation capillaire. De cette manière, on s’affranchit des phénomènes de dispersion de taille de pores.

I.3.2 Estimation des rayons de pores par la prise en compte des forces de Van Der Waals

La comparaison des isothermes expérimentales avec les prévisions théoriques passe par la connaissance de la constante de Hamaker A_{SLV} . La théorie de Lifshitz fournit un ordre de grandeur de cette valeur par une approche électrostatique des forces de Van Der Waals $A_{SLV} \sim -1.0 \times 10^{-20} J$ [24]. En pratique, des estimations d’un ou deux ordres de grandeur supérieurs ont parfois été rapportées. Afin d’en estimer la valeur pour un système silice-azote liquide-azote vapeur, elle a été choisie comme paramètre ajustable de la comparaison entre théorie et expérience avec les rayons R_5 , R_6 et R_7 des pores des supports M_5 , M_6 et M_7 . Les rayons de pores étant les plus gros, l’approche macroscopique est plus réaliste. La valeur obtenue a ensuite été utilisée pour déterminer les rayons R_1 , R_2 , R_3 et R_4 des pores des supports M_1 , M_2 , M_3 et M_4 .

La comparaison des isothermes a porté sur la courbe d’équilibre (courbe de désorption). L’objectif fixé est de déterminer le rayon qui donne à la fois une assez bonne position de la condensation capillaire et une bonne estimation du plateau de condensation du film. Une procédure d’optimisation a donc été mise en oeuvre. La fonction objectif à minimiser mesure la norme de l’écart des courbes théoriques à celles expérimentales. Cette définition attribue des pondérations relatives à la position de la condensation capillaire et au palier de condensation du film qui imposent une bonne estimation de la transition liquide-film au détriment de l’estimation du volume du film.

Les résultats de l’optimisation sur A_{SLV} , R_5 , R_6 et R_7 , obtenus par un algorithme génétique [28], sont présentés figure I.12. Ils donnent la valeur de la constante de Hamaker : $A_{SLV} = -5.0 \times 10^{-20} J$. Les valeurs obtenues pour les rayons des pores ($R_5 = 2.33 \text{ nm}$, $R_6 = 3.10 \text{ nm}$, $R_7 = 4.93 \text{ nm}$) sont en assez bon accord avec la théorie BJH (*c.f.* tableau I.a) avec un écart relatif de 6 %. Une nette différence entre isothermes théoriques et expérimentales est observée pour les grands volumes adsorbés. Elle est liée à l’absence de prise en compte de la dispersion dans le modèle théorique et est identique à celle observée entre isothermes expérimentales et idéalisées. En dehors de cela (pour des volumes adsorbés inférieurs à 65 % du volume totale), l’accord de la courbe de spinodale avec l’isotherme d’adsorption est très bon : le modèle théorique donne

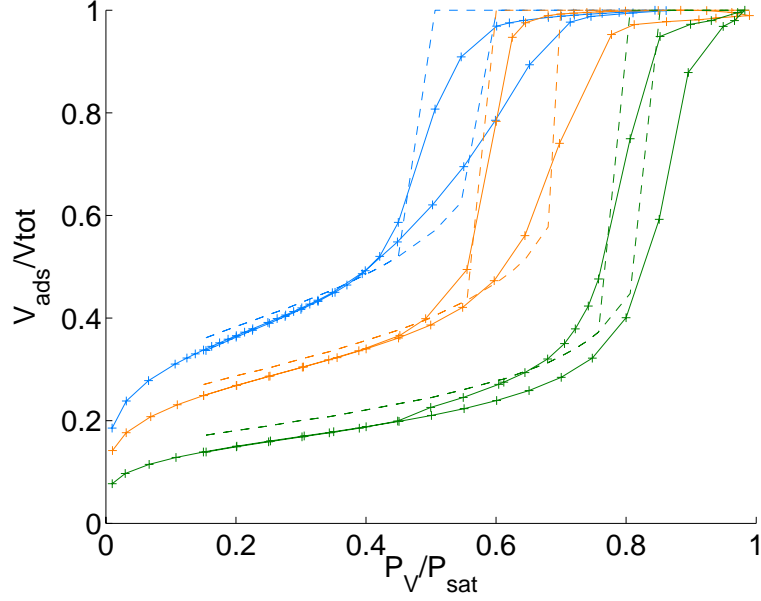


FIG. I.12: Isothermes d'adsorption d'azote expérimentaux (traits pleins) des supports M_5 , M_6 et M_7 et courbes théoriques représentant l'équilibre et la spinodale (tirets) pour $A_{slv} = -5.0 \times 10^{-20} J$, $R_5 = 2.33 \text{ nm}$, $R_6 = 3.10 \text{ nm}$, $R_7 = 4.93 \text{ nm}$.

une valeur de la largeur de l'hystérésis très proche de l'expérience. Le palier de condensation du film est sur-estimé probablement à cause de la non prise en compte de la distribution de tailles de pores expérimentale.

La constante de Hamaker extraite de la précédente procédure d'optimisation est utilisée pour déterminer les rayons R_1 , R_2 , R_3 et R_4 par ajustement entre théorie et expérience. Les résultats sont présentés figure I.13 pour $R_1 = 1.39 \text{ nm}$, $R_2 = 1.57 \text{ nm}$, $R_3 = 1.75 \text{ nm}$ et $R_4 = 1.95 \text{ nm}$. L'erreur par rapport au modèle BJH est importante. La courbe d'équilibre n'est pas très bien estimée, principalement pour les 2 plus petits pores. Plus grave encore, le modèle théorique s'avère incapable de représenter l'absence d'hystérésis entre la désorption et l'adsorption. Si cela est inhérent à notre description de l'adsorption, les largeurs d'hystérésis prédites suggèrent un mécanisme différent de transition de phase. De manière générale, il n'a pas été possible de trouver une valeur de A_{SLV} permettant d'ajuster simultanément les 7 isothermes expérimentales.

La non-validité de notre modèle n'est pas très surprenante pour des tailles de pores si faibles. Les épaisseurs de films sont de l'ordre de grandeur de la distance de coupure introduite dans la description macroscopique des forces de Van Der Waals (*c.f.* annexe VII.4). C'est également l'échelle de longueur caractéristique des phénomènes de transitions de phase par nucléation. La barrière d'énergie entre l'état métastable du film et l'état liquide est franchie par agitation thermique des molécules.

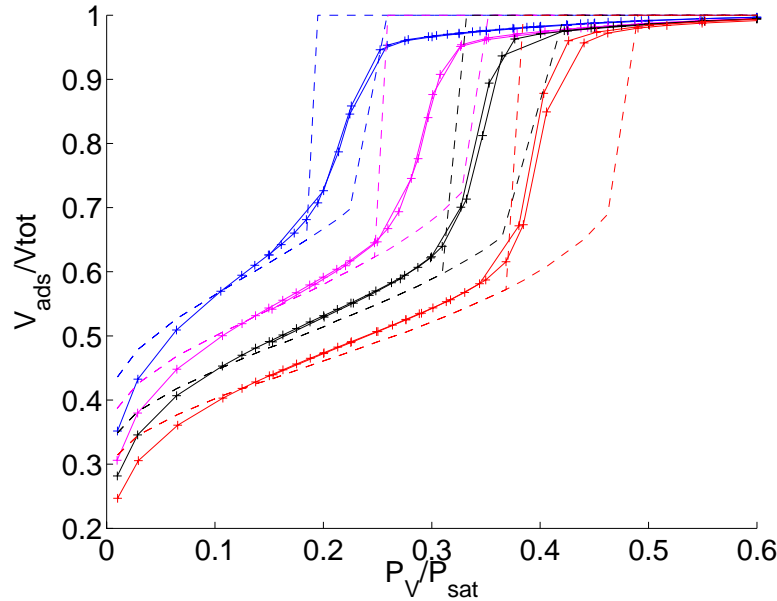


FIG. 1.13: Isothermes d'adsorption d'azote expérimentaux (traits pleins) des supports M_1 , M_2 , M_3 et M_4 et courbes théoriques représentant l'équilibre et la spinodale (tirets) pour $R_1 = 1.39$ nm, $R_2 = 1.57$ nm, $R_3 = 1.75$ nm et $R_4 = 1.95$ nm. Le modèle théorique fournit une estimation discutable des rayons des pores et s'avère incapable de représenter l'absence d'hystérésis (c.f. texte).

I.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre un modèle thermodynamique de la condensation de gaz mouillant dans des pores cylindriques. Il s'appuie sur le calcul de l'énergie de cohésion d'un système solide-liquide-vapeur due aux forces de Van Der Waals. Les prédictions de ce modèle comparées aux résultats expérimentaux de condensation d'azote obtenus sur des matériaux poreux modèles de type MCM 41 permettent d'estimer la valeur de la constante de Hamaker A_{SLV} et de bien décrire l'isotherme d'adsorption par équilibre et spinodale pour des pores de tailles supérieures à 2.5 nm. Les résultats obtenus sur les rayons poreux sont en assez bon accord avec les autres modèles d'adsorption d'azote. Le modèle présenté reste toutefois assez grossier et une étude plus approfondies est indispensable pour mieux connaître son domaine de validité et ses limites.

Pour les petits pores, notre modèle s'avère incapable de représenter la disparition de l'hystérésis. Plutôt que les forces de Van Der Waals, des approches de type fonctionnelle de densité et des simulations Monte Carlo ont montré l'existence de fluctuations de densité au voisinage des parois solides dans le film adsorbé, ainsi que la possibilité de transition de phase par nucléation [29, 30]. C'est l'objet du chapitre suivant, pour un fluide partiellement mouillant ou partiellement non mouillant.

Chapitre II

Equilibre thermodynamique et nucléation d'un fluide non mouillant dans des pores cylindriques

Sur des surfaces de hautes énergies, pour lesquelles des liaisons chimiques d'origine ionique, covalente ou métallique sont mises en jeu, l'eau présente un caractère mouillant très similaire à l'azote. A l'inverse, sur des surfaces composées de molécules non polaires, une goutte d'eau prend la forme d'une calotte sphérique présentant un angle de contact avec le solide. Sa grande tension de surface lui confère même un caractère partiellement non mouillant sur certains matériaux polymères tels que le polystyrène ou le téflon (polytétrafluoroéthylène). Dans ce cas, une goutte d'eau sur la surface solide perle et forme un angle de contact supérieur à 90° . Pour étaler le liquide sur la surface, une pression doit être appliquée. C'est cette propriété qui nous intéresse dans le cadre des applications de type amortisseur par intrusion forcée de liquide dans des matériaux poreux.

Les MCM 41 présentés dans le chapitre précédent sont obtenus à base de silice (SiO_2). Sur ce substrat, le pouvoir mouillant de l'eau est dû à la présence de groupes hydroxyle (-OH) en surface. Utiliser ces matériaux parfaitement calibrés dans nos applications demande une étape de fonctionnalisation. Celle-ci est classiquement obtenue par greffage de molécules hydrophobes sur la surface et la silice présente à ce stade des propriétés intéressantes :

- le substrat ainsi obtenu possède une grande stabilité chimique vis-à-vis de l'hydrolyse de la liaison surface-greffon par l'eau (Si-O-Si).
- le taux de greffage par unité de surface élevé permet d'obtenir un substrat hydrophobe pour les applications.

L'intrusion d'eau dans des matériaux mésoporeux hydrophobes implique la création d'une interface solide-liquide défavorable. Il faut donc appliquer une pression. Ajoutée à cette différence l'absence de phase film stable, le cycle d'intrusion-extrusion présente les mêmes caractéristiques que les isothermes d'adsorption d'azote, à savoir palier de condensation et hystérésis. Si l'interprétation donnée précédemment suggère des mécanismes de nucléation dans les pores, les

premiers modèles proposés avaient plutôt cherché d'autres origines à cette hystérésis.

Après une brève revue bibliographique de ces premiers modèles, nous présenterons les résultats expérimentaux d'intrusion d'eau obtenus sur les MCM 41 fonctionnalisés. Ceux-ci confortent un mécanisme d'intrusion à l'équilibre et d'extrusion par nucléation. A travers les rappels sur la nucléation homogène et les récents développements effectués dans le cas hétérogène, nous présenterons le formalisme qui nous permettra de décrire un modèle d'évaporation capillaire dans le cas cylindrique. La comparaison avec les résultats expérimentaux donnera lieu à une discussion sur la validité de notre modèle.

II.1 Revue bibliographique : Des matériaux désordonnés aux MCM 41

Tout les modèles de représentation du cycle d'hystérésis observés lors de l'intrusion forcée dans les matériaux poreux se basent peu ou prou sur les prédictions de la thermodynamique d'équilibre. Telle que nous l'avons présentée dans le chapitre précédent, elle débute par l'écriture du Grand Potentiel d'un pore cylindrique hydrophobe rempli d'eau liquide ou d'eau vapeur dans des conditions de température et de potentiel chimique fixé :

$$\begin{aligned}\Omega_V &= -P_V V_{pore} + \gamma_{SV} A_{pore} \\ \Omega_L &= -P_L V_{pore} + \gamma_{SL} A_{pore}\end{aligned}\tag{II.1}$$

V_{pore} et A_{pore} sont respectivement le volume et la surface totale du pore cylindrique considéré (de rayon R_{pore}). La condition d'équilibre dans le pore est donnée par l'égalité des Grands Potentiels $\Omega_V = \Omega_L$, connue sous le nom de loi de Laplace-Washburn :

$$\Delta P^{eq} = P_L^{eq} - P_V^{eq} = -(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) \frac{A_{pore}}{V_{pore}} = \frac{2\gamma_{LV} \cos(\pi - \theta)}{R}\tag{II.2}$$

Qualitativement, la pression d'équilibre ΔP^{eq} est proportionnelle à l'inverse du rayon R et au cosinus de l'angle de contact θ . En considérant le pore en contact avec l'eau liquide extérieure ($P > P_{sat}$), l'intrusion a lieu à l'équilibre, autrement dit pour des faibles pressions dans les gros pores et pour des pressions élevées dans les petits. Quantitativement, l'ordre de grandeur des pressions, pour des rayons de l'ordre du nanomètre, une tension de surface de $100mJ/m^2$ et un angle de contact de 120° , est de $\Delta P^{eq} = 100 MPa$, ce qui légitime l'approximation $\Delta P^{eq} \sim P_L^{eq}$.

Des considérations géométriques ...

Historiquement, les premiers résultats d'intrusion d'eau sur des matériaux mésoporeux hydrophobes ont été obtenus sur des gels de silice fonctionnalisés [31, 32]. Ces gels sont obtenus à partir de la polymérisation de monomères $Si(OH)_4$ en particules discrètes de quelques dizaines de nanomètres. L'agrégation de ces particules forme un grain de poudre dont la porosité est

donnée par les interstices entre les particules initiales. La texture poreuse ainsi obtenue est donc très connectée et relativement désordonnée [10].

Une telle géométrie poreuse laisse penser à des phénomènes de blocage de pores [33]. Pour un pore situé au coeur du gel, le remplissage par le liquide ne peut se faire que si le liquide a rempli tout les pores d'au moins un chemin le reliant à l'extérieur. Dans le cas de géométrie à une dimension, il est alors facile d'imaginer des configurations où des pores de petits rayons proches de l'extérieur bouchent l'accès au liquide des pores plus gros situés au coeur du matériau. L'étude de tels phénomènes fait appel aux notions de percolation [34]. A deux et trois dimensions, le nombre de chemins menant à un pore au coeur du grain augmente très rapidement avec la dimension et la connectivité. Son remplissage en sera d'autant plus facilité. Une étude sommaire [35] a montré que la part d'énergie dissipée par ces phénomènes devient vite négligeable en géométrie 3D lorsque la distribution de tailles de pores est relativement faible et la connectivité importante. Ce n'est donc pas l'origine de l'hystérésis et d'ailleurs ce modèle s'avère incapable de l'expliquer dans le cas des pores indépendants des MCM 41.

D'autres hypothèses ont été avancées. Elle concerne l'hystérésis de l'angle de contact [36] à l'avancée (remplissage des pores) et au recul (vidange des pores) de l'interface liquide-vapeur dans les pores. Cet hystérésis a deux origines. La première concerne la présence de défauts, chimiques ou géométriques, sur la surface. Ces défauts sont des points d'ancrage de l'interface liquide-vapeur sur le substrat et ont tendance à abaisser la valeur de l'angle de contact à la vidange. La seconde origine est la dépendance de l'angle de contact avec la vitesse de l'écoulement [22]. La compétition entre forces visqueuses et forces capillaires permet alors d'estimer un ordre de grandeur de la vitesse caractéristique à laquelle interviennent ces phénomènes. Pour des expérimentations en régime quasi-statique, les vitesses d'écoulement dans les pores sont très petites par rapport à cette vitesse critique. Nous aurons l'occasion d'y revenir. Quoiqu'il en soit, ce mécanisme n'est là encore pas capable d'expliquer les phénomènes de dynamique extrêmement lente (quelques jours) observés à l'extrusion sur certains matériaux [37].

...vers les modèles thermodynamiques

L'hystérésis a été plus récemment étudiée à la lumière des résultats obtenus en condensation capillaire des systèmes mouillants. Deux modèles thermodynamiques ont été proposés. Tous deux considèrent une approche de l'intrusion à l'équilibre donné par la loi de Washburn. Leur différence réside dans la justification des métastabilités observées. Dans le cas de systèmes désordonnés, Kierlik [38] a attribué l'hystérésis à un champ complexe d'énergie libre à l'intérieur du matériau. A l'échelle des porosités, la courbure et la largeur des interfaces liquide-vapeur ainsi que la forme et la connectivité entre les pores ne permettent pas de distinguer les phases liquide et vapeur. La seconde approche propose une description de l'évaporation capillaire par l'apparition de fluctuations de densité au voisinage de la paroi donnant lieu à une instabilité de type spinodale. De tels mécanismes ont été mise en évidence sur des simulations Monte Carlo de gaz sur réseau confiné entre deux plans fortement hydrophobes [39, 40]. Toutefois, une prise en compte plus fine de l'influence des forces de Van Der Waals dans le cas non mouillant tend à infirmer ce résultat [41], puisque de telles interactions réduisent la largeur de l'interface solide-liquide et les

Matériau		G_1	G_2	G_3	G_4
Taux de greffage	nm^{-2}	1.39	1.17	1.34	1.35
Volume poreux	ml/g	0.35	0.44	0.68	2.01
Rayon _{azote}	nm	1.30	1.50	2.30	5.60
Rayon _{volumetrie}	nm	1.30	1.60	2.00	5.40

TAB. II.a: Caractéristiques poreuses des matériaux G_1 , G_2 , G_3 et G_4 .

fluctuations locales de densité menant à la décomposition spinodale.

A la lumière du chapitre précédent, nous proposons dans ce chapitre un modèle thermodynamique considérant l'intrusion régie par l'équilibre et l'extrusion par la nucléation d'une bulle de vapeur. Ces hypothèses sont suggérées par les résultats expérimentaux obtenus dans la thèse de B. Lefevre [10] que nous rapportons dans la section suivante.

II.2 Résultats expérimentaux obtenus sur les MCM 41

II.2.1 Fonctionnalisation

L'avènement des matériaux MCM 41 autorise une approche expérimentale du cycle d'intrusion-extrusion d'eau proche des modèles théoriques. Les supports présentés au chapitre précédent ont été fonctionnalisés par greffage covalent de n-octyldiméthylchlorosilane en présence de pyridine. 4 matériaux ont été retenus : G_1 , G_2 , G_3 , et G_4 . Les taux de greffages ont été déterminés par une analyse au carbone et sont sensiblement égaux pour les 4 matériaux. On s'attend à une hydrophobie et un angle de contact commun. Des isothermes d'adsorption d'azote ont été réalisés sur les supports greffés afin de déterminer la taille des rayons de pores après fonctionnalisation. Toutefois, le caractère organique des surfaces rend plus difficile l'interprétation des courbes expérimentales par les théories BET et BJH. Une estimation plus grossière peut être obtenue à partir de la variation de volume d'azote adsorbé entre le support initial et le support greffé. Le rayon est alors donné par la relation :

$$R_{fonctionnalise} = R_{initial} \sqrt{\frac{V_{fonctionnalise}}{V_{initial}}} \quad (\text{II.3})$$

dont l'estimation ne fait aucune hypothèse sur les mécanismes d'adsorption à la surface hydrophobe. Les résultats obtenus sont répertoriés tableau II.a.

II.2.2 Influence des paramètres expérimentaux

Les expériences d'intrusion d'eau ont été effectuées à l'aide d'un dispositif expérimental de type chambre de compression. Un système de type tige-cylindre a été utilisé. Les matériaux hydrophobes et l'eau ont été dégazés et isolés dans une enveloppe déformable. Celle-ci est positionnée dans le cylindre et entourée d'un fluide (eau ou huile) transmetteur de pression hydro-

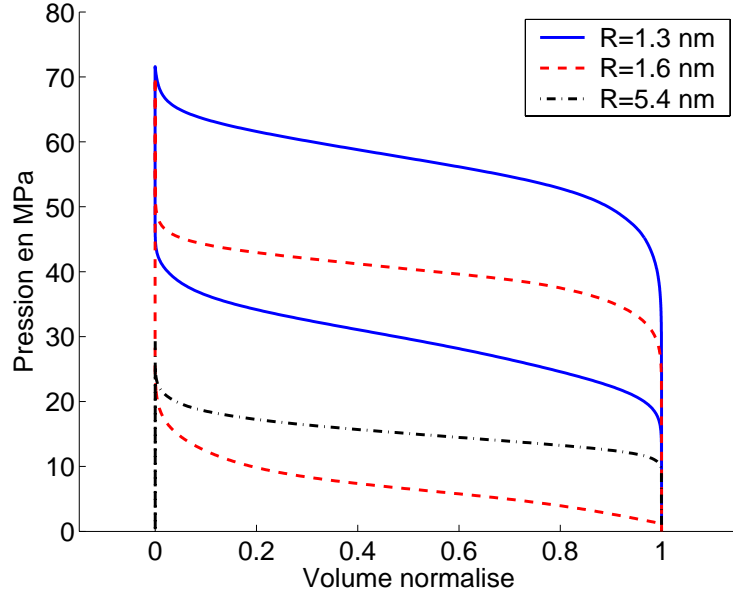


FIG. II.1: Courbes d'intrusion-extrusion d'eau dans les matériaux G_1 (trait plein) G_2 (tirets) et G_4 (tirets points) corrigées de la compressibilité de l'eau. Aucune extrusion est observée sur le matériau G_4 (1er cycle). Les cycles représentés pour G_1 et G_2 sont les cycles stables après la phase d'initialisation.

statique. Le déplacement de la tige comprime l'eau et entraîne une variation de pression dans le liquide. La pression est augmentée jusqu'à atteindre une valeur de 80 MPa puis diminuée jusqu'à la pression atmosphérique. Un cycle se déroule en 4 minutes. Plusieurs cycles ont été effectués à 10 minutes d'intervalle. Après une phase d'initialisation de 2 ou 3 cycles, un cycle stable est atteint. Un dépouillement permet de corriger le cycle Pression-Volume obtenu de la compressibilité de l'eau (*c.f.* IV et [10]).

L'influence des paramètres tels que le rayon des pores, la température ou l'hydrophobie a été étudiée. Pour cette dernière, la modification des molécules greffées en surface des supports MTS à base silice entraîne une modification simultanée de l'angle de contact et de la taille des pores. La caractérisation de l'influence de l'hydrophobie sur le cycle est donc délicate et ne sera pas abordée ici.

L'influence du rayon des pores a été étudié sur les matériaux G_1 G_2 G_3 et G_4 . Les isothermes d'intrusion sont présentés figure II.1 et les résultats sont répertoriés tableau II.b. La représentation de la pression en fonction de l'inverse du rayon confirme la loi d'équilibre thermodynamique à l'intrusion (*c.f.* II.2). La pression d'intrusion suit une loi linéaire en $1/R$. L'ajustement de la loi de Washburn donne une estimation de l'angle de contact à partir de la tension superficielle de l'eau $\gamma_{LV} = 72 \text{ mJ/m}^2$: $\theta = 121^\circ$. La dépendance en rayon de la pression d'extrusion est plus complexe et infirme le mécanisme d'hystérésis d'angle de contact qui prévoit une dépendance en $1/R$.

L'influence de la température a été étudiée sur le support greffé G_4 . Les isothermes sont représentés figure II.3. La diminution de la pression d'intrusion correspond à la variation de

Support	G_1	G_2	G_3	G_4
P_{int} en MPa	59.5	44.4	35.0	14.4
P_{ext} en MPa	30.8	6.2	2.5	-

TAB. II.b: Pressions moyennes d'intrusion et d'extrusion d'eau dans les matériaux G_1 , G_2 , G_3 et G_4 .

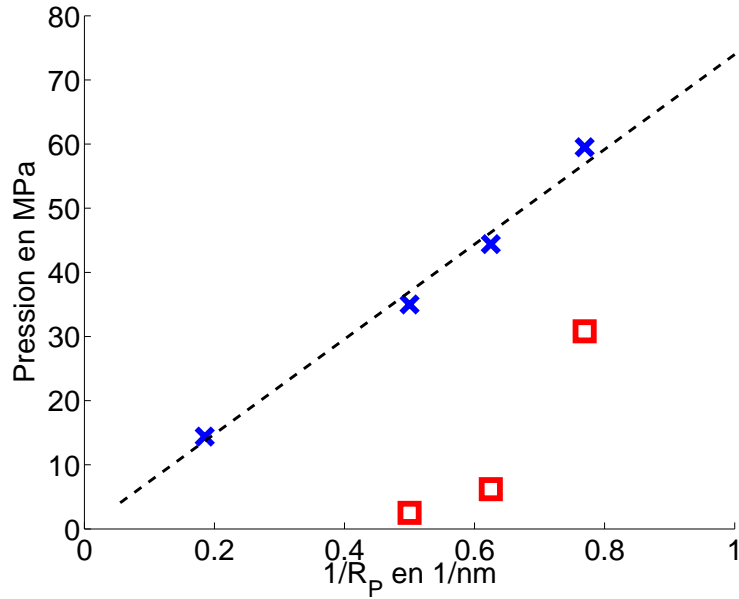


FIG. II.2: Représentation de la pression moyenne d'intrusion (\times) et d'extrusion (\square) en fonction de l'inverse du rayon des pores. La pression d'intrusion suit une loi linéaire en $1/R$ de pente 73.96 MPa.nm (droite en pointillés) qui passe par l'origine, correspondant à un angle de contact de 121° de l'eau ($\gamma_{LV} = 72$ mJ/m² sur la surface).

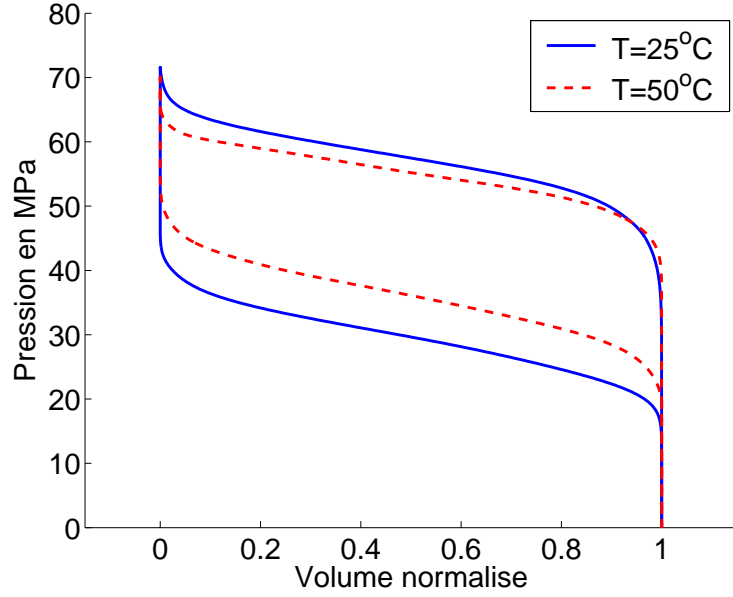


FIG. II.3: Courbes d'intrusion-extrusion d'eau sur le support G_4 en fonction de la température.

la tension de surface de l'eau entre $T = 25^\circ\text{C}$, ($\gamma_{LV} = 72.0 \text{ mJ/m}^2$) et $T = 50^\circ\text{C}$, ($\gamma_{LV} = 67.9 \text{ mJ/m}^2$). La variation de la pression d'extrusion avec la température est beaucoup plus importante et confirme l'existence d'un mécanisme différent de l'intrusion, thermiquement activé, pour le changement de phase entre l'état liquide métastable et l'état vapeur stable.

Ajouté à cela la dynamique lente observée à l'extrusion sur certains matériaux [37], l'expérience milite en faveur du mécanisme d'extrusion par nucléation. L'approche théorique macroscopique est présentée à la section suivante, en commençant par le cas homogène plus simple et maintenant bien maîtrisé [42].

II.3 Modèles macroscopiques de nucléation.

II.3.1 Nucléation homogène

L'existence d'états métastables d'un fluide tridimensionnel a déjà été évoquée. Ils sont attribués à un retard de l'apparition de la phase stable dans le système. Dans le cas de la transition liquide-vapeur, le système se trouve dans l'état liquide à des potentiels chimiques μ inférieurs au potentiel chimique de saturation μ_{sat} . La transition vers l'état vapeur nécessite une initialisation par un germe dont l'énergie est défavorable. En considérant le noyau de forme sphérique de rayon R , on peut écrire son énergie sous la forme [21] :

$$\Delta\Omega = 4\pi R^2 \gamma_{LV} - \frac{4\pi}{3} R^3 (P_V - P_L) \quad (\text{II.4})$$

constituée d'un terme de surface défavorable prépondérant aux petits rayons et un terme de volume favorable prépondérant à grands volumes. Le rayon critique distinguant ces deux régimes

est donné, après la maximisation de la barrière d'énergie, par la relation de Kelvin :

$$R_c = \frac{2\gamma_{LV}}{P_V - P_L} = 2R_K \quad (\text{II.5})$$

Depuis les travaux pionniers de Becker en 1930, cette théorie classique de la nucléation homogène n'a cessé d'être discutée [43, 44], et en particulier sa validité à l'échelle microscopique où les hypothèses d'interface d'épaisseur nulle, de tension de surface indépendante de la géométrie et de phases homogènes ne sont *a priori* pas valables [45, 46, 47]. Récemment, Frenkel *et al.* [48, 49, 50, 51] ont cependant montré que cette approche fournissait une assez bonne estimation de la barrière d'énergie, même pour des fluides complexes tels que l'eau, et avancé des valeurs de l'ordre de 20 à 60 $k_B T$.

II.3.2 Nucléation hétérogène

Ces mécanismes de transition du premier ordre interviennent aussi en condensation capillaire. Toutefois, la présence d'une troisième phase solide complique la situation. La taille caractéristique des rayons de Kelvin coïncide alors avec la dimension des pores et les énergies de surface solide-fluide favorise un tel mécanisme. Des approches macroscopiques, basées sur l'équation de Euler-Lagrange [22, 52] ont été proposées dans le cas mouillant ou partiellement mouillant [53, 54] et fournissent une estimation seulement qualitative de la condensation capillaire. Un modèle de fonctionnelle de densité a été étudié par Talanquer [55] et a confirmé ces résultats, moyennant l'introduction d'un terme de tension de ligne dans l'expression de la barrière d'énergie macroscopique. La problématique d'un liquide partiellement non mouillant est analogue. La phase mouillante est la vapeur et le liquide la phase non mouillante. Les méthodes décrites dans ces travaux sont alors applicables au cas des MCM 41 hydrophobes.

Considérons un pore cylindrique de rayon R rempli de liquide en contact avec un thermostat à température T et un réservoir de fluide au potentiel chimique μ . La pression de liquide d'équilibre P_L^{eq} dans le pore est définie par l'équation de Washburn II.2. Pour des pressions de liquide inférieures, le liquide est dans un état métastable. Le Grand Potentiel s'écrit :

$$\Omega_L = -P_L V_{Pore} + \gamma_{SL} A_{pore} \quad (\text{II.6})$$

En présence d'une bulle de vapeur, le Grand Potentiel s'écrit

$$\Omega_V = -P_L V_L - P_V V_V + \gamma_{SL} A_{SL} + \gamma_{SV} A_{SV} + \gamma_{LV} A_{LV} \quad (\text{II.7})$$

avec V_L (resp. V_V) le volume de la phase liquide (resp. vapeur) ($V_L + V_V = V_{pore}$) et A_{SL} , A_{SV} et A_{LV} les aires des surfaces solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur ($A_{SL} + A_{SV} = A_{pore}$). L'excès de Grand Potentiel s'écrit alors

$$\Delta\Omega = (P_L - P_V)V_V + \gamma_{LV} A_{LV} - \gamma_{LV} \cos(\pi - \theta) A_{SV} \quad (\text{II.8})$$

Contrairement au cas homogène, le terme de volume est ici défavorable, du moins tant que la pression de liquide est comprise entre la pression d'équilibre dans le pore et la pression de saturation de l'eau. Il en est de même pour le terme de surface liquide-vapeur. La nucléation

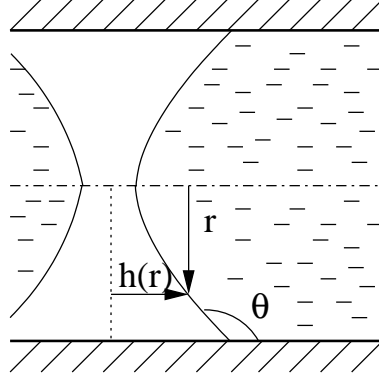


FIG. II.4: Paramétrisation $h(r)$ du profil du noyau de nucléation à symétrie cylindrique.

est pilotée par le terme de surface $\gamma_{SV}A_{SV}$. En introduisant les variables réduites de surface $\tilde{A}_{SV} = A_{SV}/R^2$, $\tilde{A}_{LV} = A_{LV}/R^2$ et de volume $\tilde{V}_V = V_V/R^3$, on obtient l'expression

$$\Delta\tilde{\Omega} = \frac{\Delta\Omega}{\gamma_{LV}R^2} = 2\delta\tilde{V}_V + \tilde{A}_{LV} - \cos(\pi - \theta)\tilde{A}_{SV} \quad (\text{II.9})$$

où $\delta = \frac{R}{2R_K}$ et $R_K = \frac{\gamma_{LV}}{P_L - P_V}$. Avec ces notations, on identifie la dépendance de la barrière d'énergie avec la taille des pores R et la métastabilité δ (l'équilibre thermodynamique est atteint pour $\delta = \cos(\pi - \theta)$). Le noyau critique et la barrière d'énergie associée sont alors définis, dans l'ensemble Grand Canonique, comme le point selle de l'excès de Grand Potentiel. La condition de maximisation détermine alors le profil du noyau critique que nous avons cherché sous deux formes distinctes.

II.3.3 Noyau à symétrie cylindrique : le bourrelet

La géométrie cylindrique suggère un noyau à symétrie de révolution. Son profil est paramétrisé par la fonction $h(r)$ décrite figure II.4. En utilisant les variables réduites $x = \frac{r}{R}$ et $\psi(x) = \frac{h(r)}{R}$, l'excès de Grand Potentiel s'écrit :

$$\frac{\Delta\tilde{\Omega}}{4\pi} = 2\delta \int_0^1 x\psi(x)dx + \int_0^1 x\sqrt{1 + \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2} dx - \cos(\pi - \theta)\psi(1) \quad (\text{II.10})$$

Le profil est obtenu en exprimant la stationnarité du Grand Potentiel (équation de Euler-Lagrange) : $\delta\Delta\tilde{\Omega} = 0 \quad \forall\delta\psi(x)$. Elle fournit l'équilibre mécanique de la surface liquide-vapeur par une condition de courbure et celui de la ligne triple solide-liquide-vapeur par une condition d'angle de contact :

$$\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(\frac{x \frac{d\psi}{dx}}{\sqrt{1 + \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2}} \right) = 2\delta \quad (\text{II.11})$$

$$\frac{\frac{d\psi}{dx}}{\sqrt{1 + \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2}}(x = 1) = \cos(\pi - \theta) \quad (\text{II.12})$$

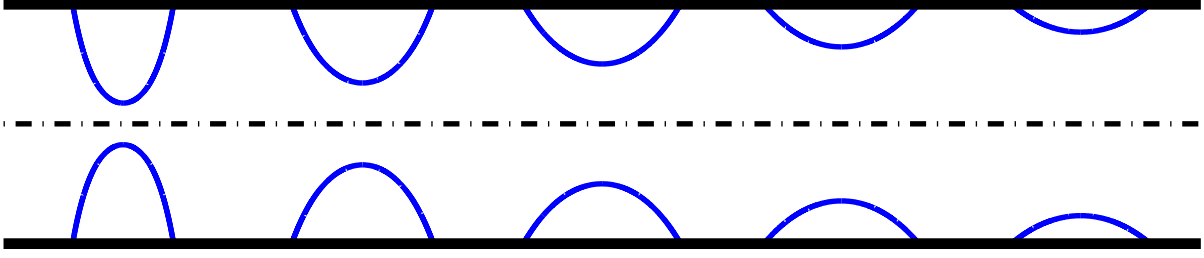


FIG. II.5: Profil des noyaux de nucléation critiques à symétrie cylindrique à $\delta = 0$ pour des angles de contact de 100° , 110° , 120° , 130° et 140° (de gauche à droite).

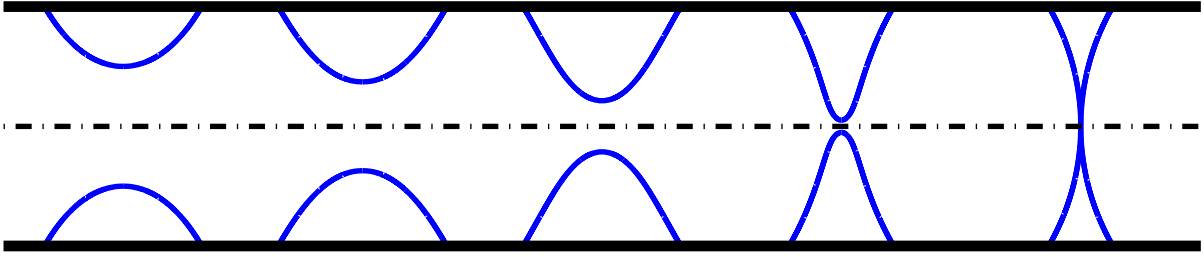


FIG. II.6: Profil des noyaux de nucléation critiques à symétrie cylindrique pour un angle de contact $\theta = 120^\circ$ et des déséquilibres de (de gauche à droite) $\delta = 0$, $\delta = 0.15$, $\delta = 0.30$, $\delta = 0.45$ et $\delta = 0.5$ (équilibre).

Une première intégration de l'équation de courbure (II.11) associée à la condition aux limites (II.12) fournit :

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{f(x)}{\sqrt{1-f(x)^2}} \quad \text{avec} \quad f(x) = \delta x + \frac{\cos(\pi - \theta) - \delta}{x} \quad (\text{II.13})$$

Pour $x_1 = \frac{1 - \sqrt{1 - 4\delta(\cos(\pi - \theta) - \delta)}}{2\delta}$, $f(x_1) = 1$ et $\frac{d\psi}{dx} = \infty$: le profil a une tangente parallèle à l'axe du cylindre et son expression analytique s'écrit

$$\psi(x) = \int_{x_1}^x \frac{\cos(\pi - \theta) - \delta(1 - \rho^2)}{\sqrt{\rho^2 - (\cos(\pi - \theta) - \delta(1 - \rho^2))^2}} d\rho \quad (\text{II.14})$$

que l'on intègre à l'aide de fonctions spéciales ou numériquement. Le noyau critique se présente sous la forme d'une couronne. A l'équilibre, $f(x) = x \times \delta$: le profil correspond à la traditionnelle calotte sphérique (*c.f.* figures II.5 et II.6). La barrière d'énergie correspondante est obtenue à partir de l'équation II.10. Elle est représentée figure II.11.

II.3.4 Bulle en contact avec la paroi

Un second chemin de nucléation ne respectant pas la géométrie cylindrique a été étudié. Il consiste à faire grossir une bulle en contact avec la paroi qui dégénère ensuite en un cylindre de vapeur. Afin de calculer les énergies de surface et de volume tout au long du chemin de nucléation, il est nécessaire de déterminer le profil de la bulle aux différents volumes. L'équation d'Euler-Lagrange ne pouvant être résolue analytiquement en deux dimensions, nous avons fait appel à

un code de calcul adapté : *Surface Evolver* [56]. Le principe de la résolution numérique est basé sur la discrétisation de la surface en facettes triangulaires. Le calcul de l'énergie surfacique et du volume par intégrales de surfaces et de contours permet l'emploi d'un algorithme de descente sur la position des noeuds de la surface. On obtient alors la forme de la bulle correspondant au minimum d'énergie de surface à volume fixé.

Dans le cas d'une bulle en contact avec la paroi, la surface totale de la bulle est constituée de l'interface liquide-vapeur S_{LV} de tension superficielle γ_{LV} et de l'interface solide-liquide S_{SL} de tension superficielle $-\gamma_{LV} \cos(\pi - \theta)$. L'énergie de surface s'écrit :

$$E = \int_{S_{LV}} \gamma_{LV} dA + \int_{S_{SL}} -\gamma_{LV} \cos(\pi - \theta) dA \quad (\text{II.15})$$

Pour des raisons de stabilité numérique, la surface solide-liquide n'est pas représentée dans le code de calcul et on remplace avantageusement l'énergie de surface par une énergie de contour sur la ligne triple solide-liquide-vapeur grâce à la relation de Stokes :

$$E = \int_{S_{LV}} \gamma_{LV} dA + \int_{\partial S_{SL}} -\gamma_{LV} \cos(\pi - \theta) \vec{w}_n \cdot \vec{ds} \quad \text{avec} \quad \nabla \times \vec{w}_n = \vec{F}_n \quad (\text{II.16})$$

où \vec{F}_n est un champ de vecteur à divergence nulle qui coïncide avec la normale à la surface S_{SL} sur celle-ci. Son expression en coordonnées cylindriques est :

$$\vec{F}_n = \frac{R}{\|\vec{r}\|^2} \vec{r} \quad (\text{II.17})$$

Dans le cas cylindrique, la discrétisation en facettes ne permet pas de tenir compte de la courbure de la surface du cylindre (*c.f.* figure II.7). L'erreur engendrée sur le calcul de la surface liquide-vapeur est cependant directement prise en compte par *Surface Evolver*. Par contre, l'intégrale sur la ligne triple doit être exprimée sur les segments de la discrétisation :

$$\int_{\partial S_{SL}} \vec{w}_n \cdot \vec{ds} = \int_{Gap} \nabla \times \vec{w}_n \cdot \vec{dA} - \int_{Segments_{SL}} \vec{w}_n \cdot \vec{ds} \quad (\text{II.18})$$

En première approximation,

$$\int_{Gap} \nabla \times \vec{w}_n \cdot \vec{dA} = \int_{Gap} \vec{F}_n \cdot \vec{dA} \simeq 0 \quad (\text{II.19})$$

Le calcul du volume est transformé en intégrale de surface à l'aide de la formule d'Ostogradsky sous la forme suivante :

$$V = \int_V dV = \int_{S_{SL} \cup S_{LV}} \frac{1}{3} \vec{r} \cdot \vec{n} ds \quad (\text{II.20})$$

Le terme relatif à l'interface solide-liquide est comme précédemment transformé en intégrale de contour :

$$V = \int_V dV = \int_{S_{LV}} \frac{1}{3} \vec{r} \cdot \vec{n} ds + \int_{\partial S_{SL}} \frac{1}{3} \vec{w}_r \cdot \vec{ds} \quad \text{avec} \quad \nabla \times \vec{w}_r = \vec{F}_r \quad (\text{II.21})$$

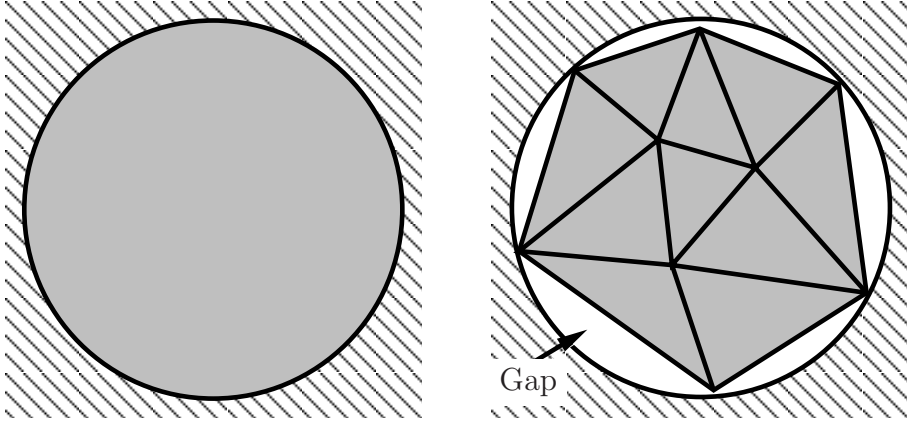


FIG. II.7: *Discretisation en facettes triangulaires d'une section circulaire. Un gap apparaît entre les segments de discretisation et l'arc de cercle.*

où \vec{F}_r est un champ de vecteur à divergence nulle qui coïncide avec le vecteur position radiale sur la surface solide-liquide. Son expression en coordonnées cylindriques est :

$$\vec{F}_r = \frac{R^2}{\|\vec{r}\|^2} \vec{r} \quad (\text{II.22})$$

Là encore, une attention toute particulière doit être attribuée au gap induit par la discrétisation. L'intégrale sur la ligne est traité comme précédemment pour obtenir une expression sur le segment de discrétisation. L'intégrale de surface sur le gap s'écrit :

$$\int_{Gap} \frac{1}{3} \vec{r} \cdot \vec{n} ds = \int_{Gap} \vec{F}_G \cdot \vec{n} ds \quad (\text{II.23})$$

où \vec{F}_G est un vecteur à divergence nulle qui coïncide avec $\frac{1}{3} \vec{r}$ sur la surface du gap. La formule de Stokes permet de transformer cette expression en intégrale de ligne sur le contour (union du segment de discrétisation et de l'arc de cercle) une nouvelle fois convertie en une expression portant uniquement sur le segment de discrétisation.

Une bulle en contact avec la paroi dans un cylindre de rayon unitaire est représentée figures II.3.4 et II.3.4. Sur chacune des vues, on vérifie que l'angle de contact entre la paroi cylindrique et la surface liquide-vapeur est de 120° . D'un profil de calotte sphérique aux faibles volumes, la bulle évolue vers une forme de type selle aux grands volumes. Il existe une valeur maximale du volume pour laquelle le profil de la bulle asymétrique devient mécaniquement instable et on observe un changement de topologie vers la forme classique d'un cylindre de vapeur fermé par 2 interfaces liquide-vapeur en forme de calottes sphériques.

L'expression du Grand Potentiel réduit le long d'un chemin de nucléation est obtenue à partir de l'équation II.9. Elle est représentée figure II.10. La discontinuité pour $\tilde{V} = 4.4$ est caractéristique du profil mécaniquement instable. La barrière d'énergie est définie comme l'extremum de Grand Potentiel en excès. Elle correspond à un équilibre thermodynamiquement instable aux forts déséquilibres ($\delta \simeq 0.0$), à un profil mécaniquement instable pour des faibles déséquilibres ($\delta \simeq \cos(\pi - \theta)$).

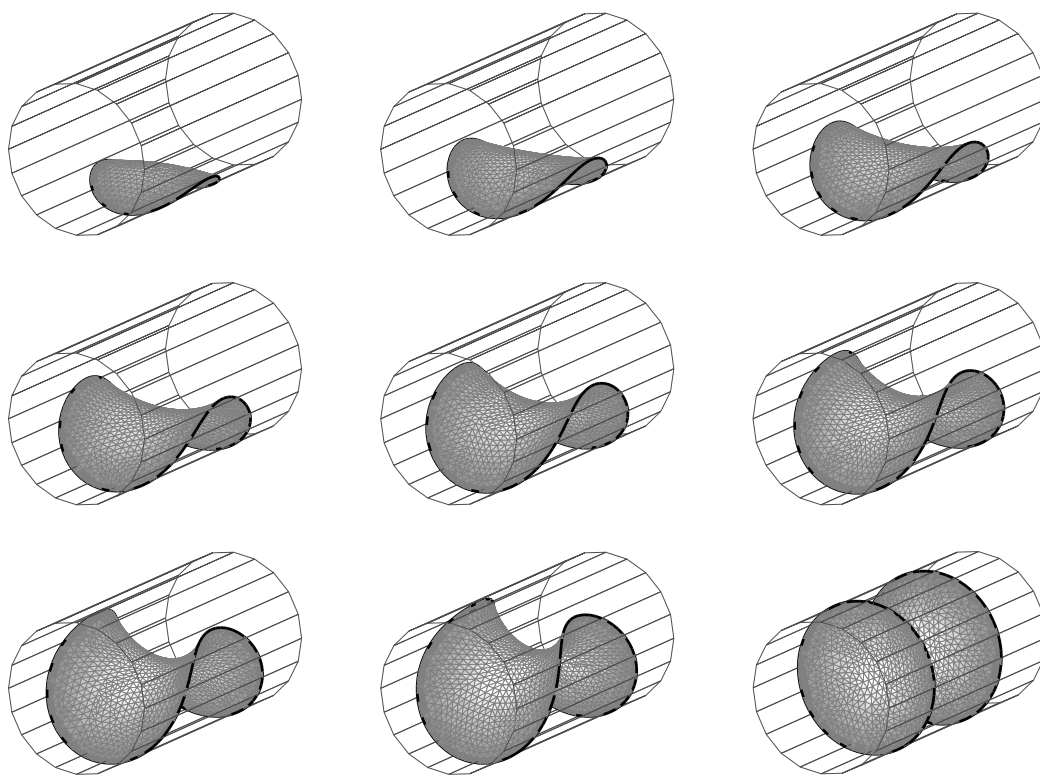


FIG. II.8: Représentation 3D d'une bulle en contact avec la paroi pour des volumes de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 et 4.5. Seule l'interface liquide-vapeur est représentée. Le profil mécaniquement instable est obtenu pour un volume de 4.4.

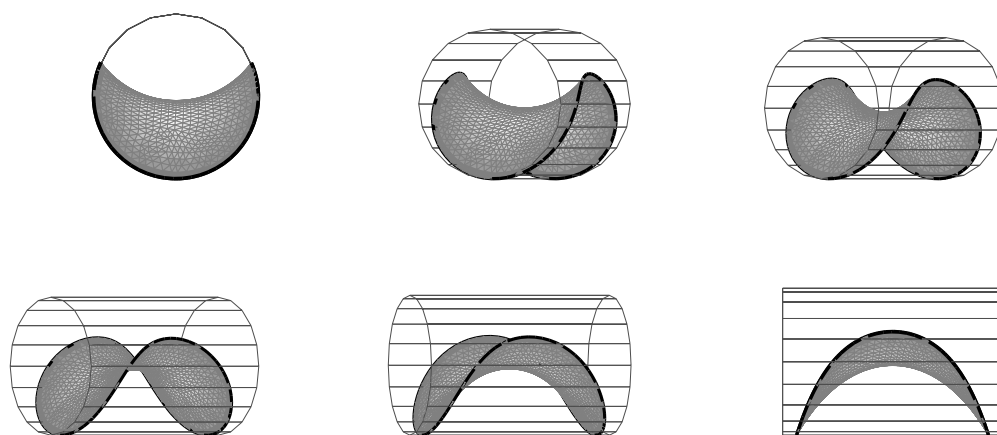


FIG. II.9: Différents angles de vue d'une bulle de volume 3.0 en contact avec la paroi. Chaque image est une rotation de 18° sur la gauche de la vue précédente.

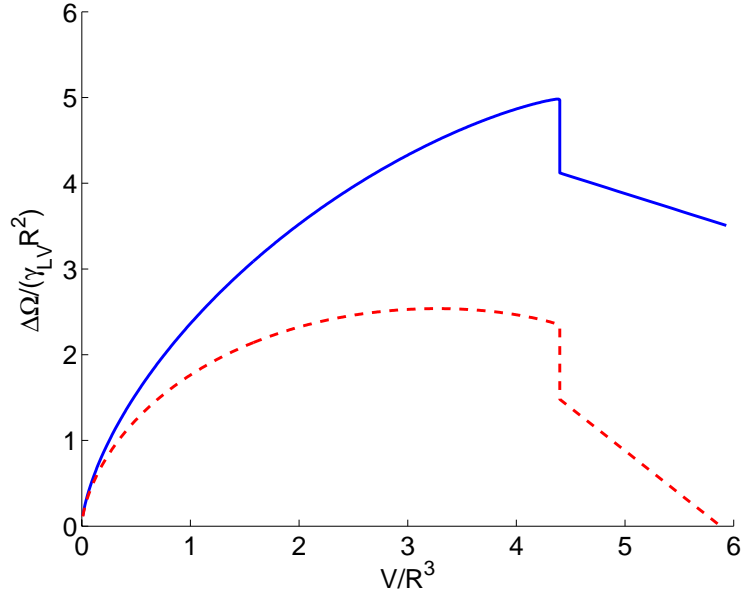


FIG. II.10: *Energie d'une bulle de vapeur en contact avec la paroi tout au long du chemin de nucléation.* $\theta = 120^\circ$. $\delta = 0.3$ (trait plein) et $\delta = 0.0$ (tirets).

II.3.5 Comparaison des 2 chemins de nucléation

La comparaison des barrières d'énergie réduites des deux chemins de nucléation est présentée figure II.11 pour $\theta = 120^\circ$. Suivant la valeur de δ , la bulle asymétrique ($\delta \simeq 0$, grandes métastabilités) ou le bourrelet à symétrie cylindrique ($\delta \sim \cos(\pi - \theta)$, faibles métastabilités) sont favorables. Cette différence de régime s'explique par les volumes \tilde{V} et surfaces pondérées $\tilde{A}_{LV} - \cos(\pi - \theta)\tilde{A}_{SV}$ des noyaux critiques dans chacune des configurations (voir figure II.12). Pour $\delta = 0$, le terme de volume de la barrière d'énergie est nul et le profil de nucléation le plus favorable est celui de minimum d'énergie de surface. Pour $\delta = \cos(\pi - \theta)$, l'énergie de volume est très défavorable : le profil de type bourrelet a un volume plus faible qui rend la barrière d'énergie correspondante moins élevée.

La figure II.13 regroupe les barrières d'énergie réduites pour différentes valeurs de l'angle de contact en fonction du déséquilibre δ . Seule la barrière correspondant à la configuration la moins défavorable a été représentée. Elle peut être approchée par une fonction linéaire pour chaque configuration (s=a pour la bulle, s=c pour le bourrelet) :

$$\frac{\Delta\Omega_c}{\gamma_{LV}R^2} = 2K_1^s\delta + K_2^s \quad (\text{II.24})$$

Les valeurs de K_1 et K_2 sont répertoriées tableau II.c. L'erreur relative commise est de 5% au maximum pour des angles de contact de 95° à 120° . Dans le cas du profil de type bulle, cette approximation correspond à un noyau de nucléation indépendant de δ (profil mécaniquement instable).

Cette expression théorique relativement simple peut maintenant être comparée aux résultats expérimentaux.

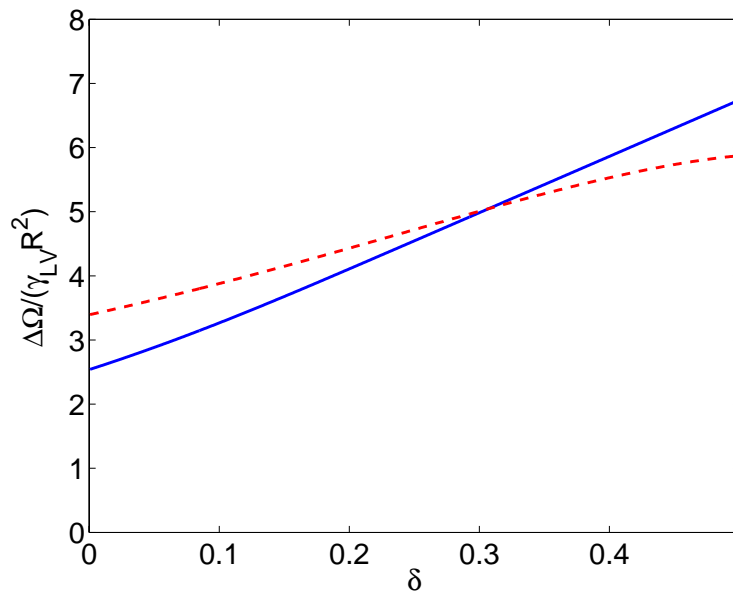


FIG. II.11: Comparaison des barrière d'énergie réduites pour les deux chemins de nucléation en fonction de δ . $\theta = 120^\circ$. Trait plein : bulle asymétrique, tirets : bourrelet cylindrique.

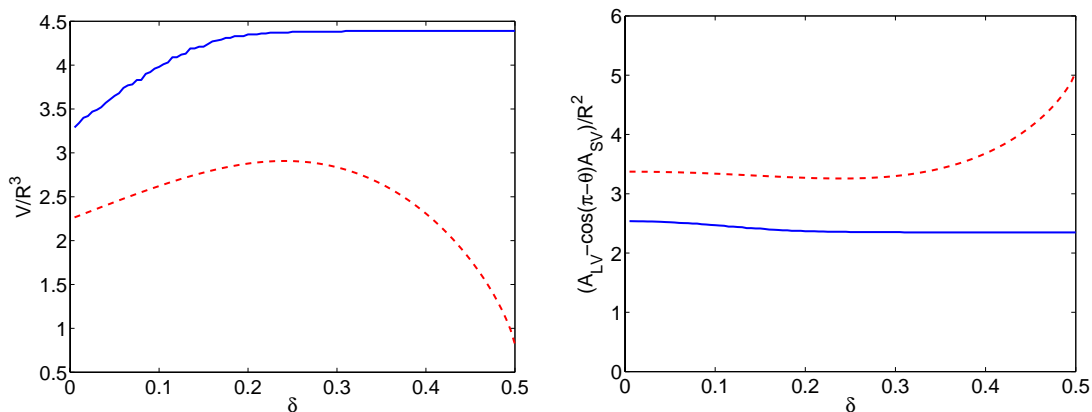


FIG. II.12: Comparaison des volumes et surfaces pondérées des noyaux de nucléation pour les deux chemins de nucléation en fonction de δ . $\theta = 120^\circ$. Trait plein : bulle asymétrique, tirets : bourrelet cylindrique. Les plateaux observés sur les courbes en traits pleins correspondent au profil mécaniquement instable.

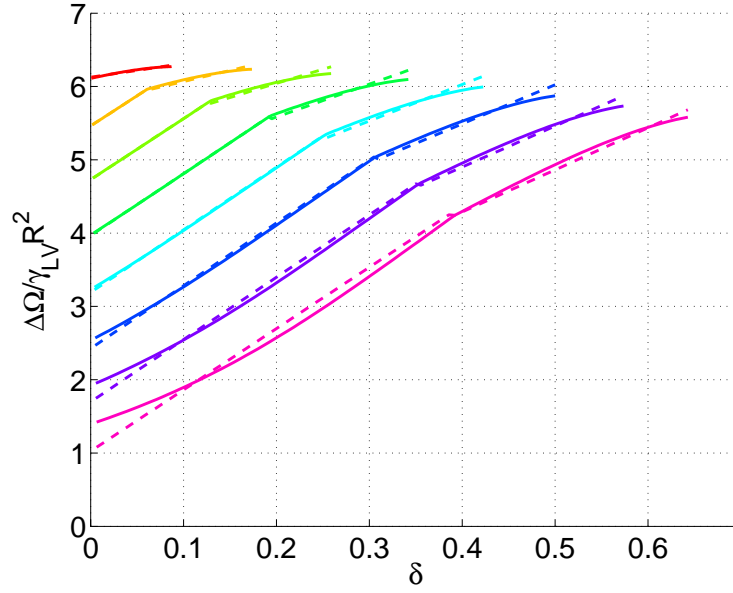


FIG. II.13: Barrières d'énergie réduites en fonction de δ dans la configuration la plus favorable (traits pleins) et approximations linéaires (tirets) pour des angles de contact de 95° , 100° , 105° , 110° , 115° , 120° , 125° , et 130° (de haut en bas). L'erreur relative d'approximation est de 5% au maximum.

θ	K_1^a	K_1^c	K_2^a	K_2^c	K_3^a	K_3^c
95.0	4.06	0.94	6.16	6.13	11.85	12.56
100.0	4.11	1.51	5.46	5.77	12.00	12.56
105.0	4.17	1.93	4.73	5.27	12.16	12.56
110.0	4.22	2.24	3.97	4.68	12.28	12.56
115.0	4.27	2.49	3.19	4.04	12.38	12.56
120.0	4.28	2.67	2.42	3.35	12.43	12.56
125.0	4.25	2.79	1.70	2.67	12.46	12.56
130.0	4.18	2.87	1.02	1.99	12.48	12.56

TAB. II.c: Constantes adimensionnelles d'interpolation linéaire de la barrière d'énergie d'après les équations II.26 et II.27. K^a correspond à la bulle asymétrique, K^c correspond au bourrelet à symétrie cylindrique.

II.4 Comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux

II.4.1 Première comparaison

Dans la théorie classique de la nucléation thermiquement activée, le nombre \bar{n} de noyaux critiques créés par unité de temps et de volume (ici de longueur) dans le système s'écrit

$$\bar{n} = (b\tau)^{-1} e^{-\frac{\Delta\Omega_c}{k_B T}} \quad (\text{II.25})$$

Le préfacteur de cette loi d'Arrhenius comprend une longueur microscopique b et un temps microscopique τ . Expérimentalement, la transition a lieu lorsque la probabilité de création dans

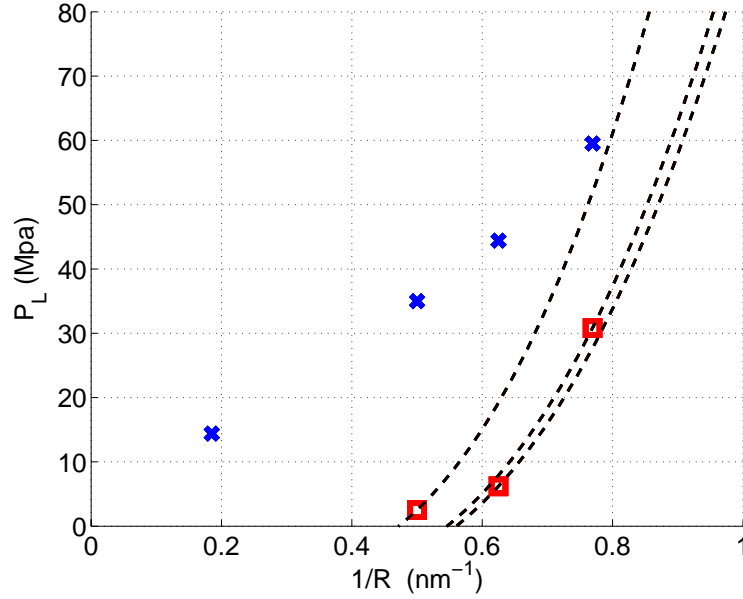


FIG. II.14: Pressions expérimentales d'intrusion (×) et d'extrusion (□) représentées figure II.2 et comparées aux pressions d'extrusion théoriques obtenues par la relation II.26 pour des barrières d'énergie critiques $\Delta\Omega_c = 138k_B T$, $\Delta\Omega_c = 143k_B T$, et $\Delta\Omega_c = 196k_B T$ (tirets).

un pore de longueur L pendant un temps t vaut 1, *i.e.* $\bar{n}Lt \sim 1$. La barrière d'énergie correspondante vaut $\Delta\Omega = \ln(\frac{Lt}{b\tau})$. En négligeant la dépendance des préfacteurs microscopiques b et τ avec la taille du pore et la température, l'accord entre théorie et expérience nécessite deux conditions :

- l'existence d'une barrière d'énergie critique $\Delta\Omega_c$ qui permet de rendre compte de la pression d'extrusion P_L^{ext} pour différentes tailles de pores et températures à partir de la formule II.24, Elle se réécrit avec les grandeurs thermodynamiques macroscopiques sous la forme :

$$\Delta\Omega_c = P_L^{ext} K_1^s R^3 + \gamma_{LV} K_2^s R^2 \quad (\text{II.26})$$

- le facteur de Boltzmann $e^{-\frac{\Delta\Omega_c}{k_B T}}$ de l'ordre de grandeur du préfacteur $\frac{b\tau}{Lt}$.

La comparaison est présentée figure II.14. Pour un angle de contact de 120° (défini par la loi de Washburn à l'intrusion), une tension de surface $\gamma_{LV} = 71.91 \text{ mJ/m}^2$ et une température $T = 298^\circ \text{K}$, nous avons tracé les courbes de pression d'extrusion de barrières d'énergie constantes en fonction du rayon. Chacune d'entre elles passent par un des points expérimentaux. On retrouve qualitativement les résultats expérimentaux, à savoir que la pression d'extrusion varie beaucoup plus vite que la pression d'intrusion en fonction du rayon. Mais cette variation prévue par le modèle théorique est beaucoup plus rapide que celle observée dans les expériences et il n'est pas possible de représenter les résultats à partir d'une seule valeur de la barrière d'énergie.

D'un point de vue quantitatif, les barrières d'énergie calculées aux points expérimentaux (R, P_{ext}) valent respectivement $143k_B T$, $138k_B T$ et $196k_B T$ pour les matériaux G_1 , G_2 et G_3 . La configuration la plus favorable est alors une bulle asymétrique. L'écart relatif sur les barrières d'énergie n'est que de 40%, à comparer avec les estimations variant sur un ordre de grandeur pour une loi de type Laplace-Washburn. Mais il reste significatif. En particulier, les barrières

d'énergie augmentent avec la taille des pores.

Surtout, les barrières d'énergie obtenues sont très élevées. Le facteur de Boltzmann $e^{-\Delta\Omega_c/k_B T}$ est de l'ordre de 10^{-60} . Considérant une échelle microscopique de longueur de 10^{-10} m et un temps caractéristique des collisions moléculaires de 10^{-12} s, une longueur des pores de 100 nm pour un temps d'expérimentation de 10 s, le préfacteur de la loi de probabilité de nucléation est de l'ordre de 10^{-16} . La probabilité de nucléation prédite est donc nulle et impossible à observer expérimentalement : la barrière d'énergie estimée est trop importante.

L'influence de la température est quant à elle très bien estimée. A la température $T = 323^\circ K$, la tension de surface vaut 67.91 mJ/m². L'angle de contact peut être obtenu par application de la loi de Laplace-Washburn à la courbe d'intrusion. Un angle de contact d'environ 120° est obtenu, signifiant que la variation de pression d'intrusion en fonction de la température est uniquement liée à la variation de la tension de surface liquide-vapeur. La pression d'extrusion observée expérimentalement pour les matériaux G_1 vaut 37.8 MPa. La barrière d'énergie calculée par notre modèle de nucléation est alors $\Delta\Omega_c = 142k_B T$, égale à la valeur obtenue à $298^\circ K$. Cet accord excellent confirme un mécanisme d'extrusion par nucléation thermiquement activée.

Deux conclusions ressortent de cette comparaison. Tout d'abord, la théorie classique de la nucléation, et plus généralement la thermodynamique macroscopique, bien qu'employées à des échelles de longueur du nanomètre n'autorisant pas les hypothèses sous jacentes, décrivent très bien le mécanisme d'intrusion par la loi de Washburn, et l'influence de la température à l'extrusion. Les grandes barrières d'énergie obtenues par rapport aux valeurs attendues de 20 à $60k_B T$ [49], de même que l'incapacité à modéliser l'influence de la taille des pores suggèrent l'existence d'un terme supplémentaire dans l'expression de la barrière d'énergie, sans remettre en cause cette approche macroscopique.

II.4.2 Prise en compte de la tension de ligne

L'amélioration du modèle de nucléation passe par l'ajout d'un terme macroscopique dans la barrière d'énergie. Il s'agit de la tension de la ligne triple solide-liquide-vapeur du noyau de nucléation, négligée jusqu'à présent. Analogue à la tension de surface, elle trouve son origine microscopique dans la modification des interactions moléculaires prises en compte dans le calcul des tensions de surfaces au voisinage de la ligne triple [57] : les interactions dispersives longues portées entre deux demi-espaces infinis, par exemple liquide-vapeur (*c.f.* annexe VII.4), sont en partie remplacées par des interactions dispersives solide-vapeur et solide-liquide et solide-liquide-vapeur.

Le rapport de la tension de ligne sur la tension de surface est homogène à une longueur moléculaire b . Rapportée à une énergie de cohésion, elle donne une estimation de la tension de ligne : $\lambda = k_B T_c / b \sim 10^{-12}$ J/m. Des valeurs beaucoup plus élevées ont cependant été avancées dans la littérature ($\lambda \sim 10^{-5}$ J/m). Elles n'ont rien de physique et correspondent à des phénomènes d'élasticité de franges d'origines tout à fait différentes [22, 58, 59]. Aucun argument

thermodynamique ne permet de justifier du signe de λ . D'ailleurs, des valeurs théoriques ou expérimentales aussi bien positives que négatives ont été rapportées.

Pour des objets macroscopiques dont les dimensions caractéristiques sont de plusieurs ordres de grandeur supérieures à la taille moléculaire, on peut négliger le terme de tension de ligne devant les énergies de surfaces : c'est la théorie classique de la capillarité présentée jusque là. A l'échelle nanométrique, elle n'est plus valable et nécessite l'ajout du terme de tension de ligne. C'est le cas dans les problèmes de nucléation où les dimensions sont de l'ordre du rayon de Kelvin. Oxtoby *et al.* [55] ont d'ailleurs montré que sa prise en compte dans le cas plan améliorerait significativement les modèles macroscopiques.

L'introduction de la tension de ligne dans les modèles de nucléation proposés suggère deux remarques :

- D'un point de vue quantitatif, la valeur de la tension de ligne n'est pas connue pour un système solide composé de silice fonctionnalisée avec des silanes en regard avec l'eau. Les valeurs disponibles par ailleurs étant relativement limitées, la tension de ligne a été considérée comme un paramètre ajustable de la corrélation modèle-expérimentation.
- D'un point de vue qualitatif, la modification des interactions au voisinage du solide entraîne une déformation locale de la surface liquide-vapeur. Il est toutefois impossible de la prendre en compte dans les deux mécanismes de nucléation proposés. Pour le noyau de type bourrelet, la longueur de la ligne triple $4\pi R$ est indépendante du profil. Le terme de tension de ligne n'intervient pas dans les équations d'Euler-Lagrange et le profil est effectivement indépendant de λ . Il s'agit ici d'un aléa dans la manière de représenter les modifications des forces dispersives au voisinage de la ligne triple par une tension de ligne puisqu'à la limite aux grands rayons, on devrait retrouver une influence similaire au cas plan. Dans le cas d'une bulle asymétrique, l'introduction d'une tension de ligne dans le code *Surface Evolver* rend la résolution numérique instable et la détermination du profil du noyau de nucléation impossible.

Une solution consiste à considérer le profil du noyau de nucléation indépendant de λ . L'écart au profil idéal, défini en ne tenant compte que des tensions de surface ($\lambda = 0$), est intégré à la tension de ligne par ses deux composantes : l'excès d'énergie par rapport à la situation idéal et l'énergie nécessaire à déformer la surface liquide-vapeur près de la ligne triple [57].

La prise en compte des interactions moléculaires sur la ligne de coexistence des trois phases revient à ajouter un terme λL_{SLV} à la barrière d'énergie calculée dans l'approximation de la capillarité macroscopique (équation II.8). La longueur de la ligne triple L_{SLV} est directement calculée à partir du profil du noyau critique dans chacune des configurations. Dans le cas de la bulle, le rapport L_{SLV}/R n'est que faiblement variable de la métastabilité δ et peut être approché, en première approximation par une constante K_3^a fonction uniquement de l'angle de contact. Il est constant pour le profil en bourrelet $K_3^c = 4\pi$, quelque soit δ et θ . Les valeurs sont répertoriées tableau II.c. La barrière d'énergie corrigée intègre un terme supplémentaire proportionnel au rayon :

$$\Delta\Omega = P_L K_1^s R^3 + \gamma_{LV} K_2^s R^2 + \lambda K_3^s R \quad (\text{II.27})$$

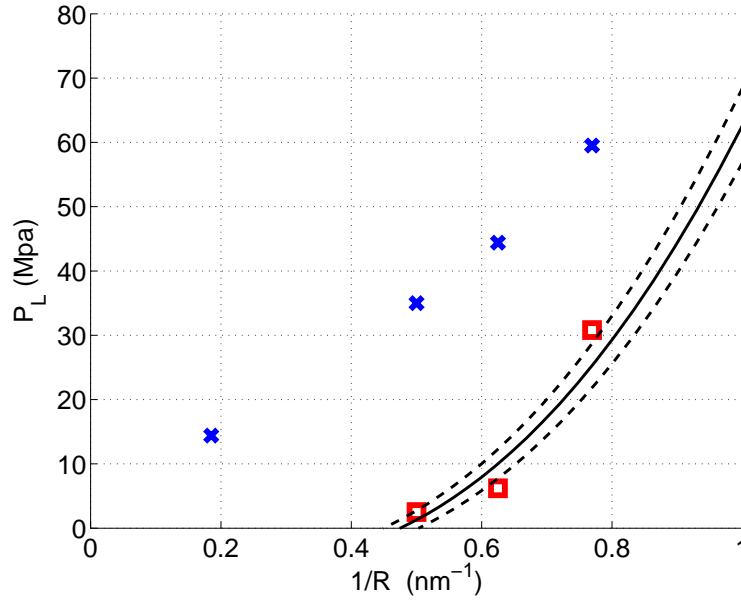


FIG. II.15: Pressions expérimentales d'intrusion (\times) et d'extrusion (\square) représentées figure II.2 et comparées aux pressions d'extrusion théoriques obtenues par la relation II.27 pour une barrière d'énergie critique $\Delta\Omega_c = 35k_B T$ et une tension de ligne $\lambda = -2.4 \times 10^{-11} \text{ J.m}^{-1}$ (trait plein), $\lambda = -2.2 \times 10^{-11} \text{ J.m}^{-1}$ et $\lambda = -2.6 \times 10^{-11} \text{ J.m}^{-1}$ (tirets).

Reprenant la procédure de détermination de la barrière d'énergie utilisée précédemment, le meilleur ajustement des paramètres $(\Delta\Omega_c, \lambda)$ de la loi de pression d'extrusion théorique avec les trois valeurs expérimentales est obtenu pour $\Delta\Omega_c = 35k_B T$ et $\lambda = -2.4 \cdot 10^{-11} \text{ J/m}$. La courbe théorique de pression d'extrusion en fonction de la taille des pores pour ces valeurs des paramètres a été reportée figure II.15.

Les ordres de grandeurs des paramètres sont en très bon accord avec les valeurs attendues. Le facteur de Boltzman donne, pour un pore de longueur 100 nm , $\tau = 10^{-12} \text{ s}$ et $b = 10^{-10} \text{ m}$, une probabilité de nucléation dans le pore à la pression expérimentale (équation II.25) de 1 au bout d'un temps $t = 1 \text{ s}$. Pour la tension de ligne, la comparaison avec le produit de la tension de surface de l'eau par la taille d'une molécule donne $\lambda \simeq 2.0 \times 10^{-11} \text{ J/m}$. Quantitativement, les proportions relatives des énergies volumiques, surfaciques et linéiques du noyau de nucléation représentées figure II.4.2 confirment la prépondérance du terme de tension de ligne.

De manière générale, l'ajustement des paramètres intègre toutes les déviations du modèle théorique vis à vis des conditions expérimentales. On peut citer les incertitudes sur l'estimation des rayons des pores et des angles de contacts, les hétérogénéités de fonctionnalisation des surfaces qui favorisent localement la nucléation, la forme hexagonale plutôt que circulaire des pores, la présence dans le liquide de gaz dissous favorisant la nucléation, . . . De telles remarques rendent l'incertitude sur la valeur de la tension de ligne ($\pm 0.3 \cdot 10^{-11} \text{ J/m}$) est tout à fait acceptable (*c.f.* figure II.15).

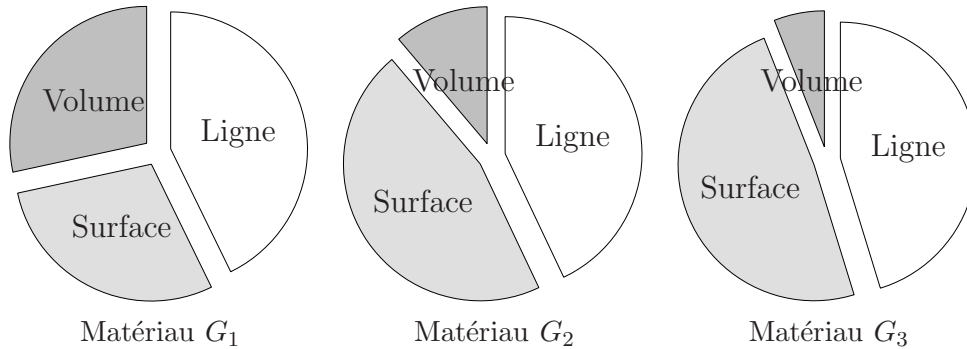


FIG. II.16: *Comparaison en valeurs absolues des proportions relatives des énergies volumiques, surfaciques (surfaces liquide-vapeur et solide-vapeur) et linéiques des noyaux critiques aux pressions d'extrusions expérimentales. Seul le terme de ligne est favorable (négatif).*

II.4.3 Conclusion

Moyennant l'introduction d'un terme de tension de ligne dans l'expression de la barrière d'énergie de nucléation, le modèle macroscopique de nucléation s'avère tout à fait capable d'expliquer l'hystérésis lors de l'extrusion de l'eau dans les matériaux poreux hydrophobes. Même jusqu'à des tailles de pores du nanomètre, l'accord quantitatif est très satisfaisant, tout comme le sont les prédictions de la loi d'équilibre.

A ce stade, une remarque s'impose. Nous avons appliqué la théorie classique de la capillarité pour définir la pression d'équilibre dans le pore comme pression d'intrusion. Or nous venons de montrer qu'à ces échelles, la prise en compte de la tension de ligne est indispensable. En regardant de plus près, l'intrusion correspond au déplacement de l'interface liquide-vapeur sous forme de calotte sphérique. Celui-ci engendre une variation des volumes de liquide et de vapeur dans le pore, ainsi qu'une variation des interfaces solide-liquide et solide-vapeur. La surface liquide-vapeur et la ligne triple restent identiques par translation et la variation d'énergie associée à un déplacement élémentaire n'implique que les termes surfaciques et volumiques intervenant dans la loi de Washburn (*c.f.* chapitre I.2) : la loi de pression d'intrusion n'est pas modifiée par l'ajout du terme de tension de ligne.

La suite de ce chapitre est consacrée aux prédictions et conséquences des lois obtenues en terme de conception de matériaux idéaux pour les applications industrielles. Toutefois, la validité d'une approche macroscopique est largement discutable pour des pores de la taille du nanomètre. Nous étudierons, au chapitre III un modèle mésoscopique prenant en compte les fluctuations de densités. Il confirme le profil du noyau critique et les lois d'équilibre et de nucléation obtenues par la théorie classique. En particulier nous verrons que la tension de ligne est bien un paramètre thermodynamique crucial dans la description des mécanismes de nucléation.

II.5 Vers la conception de matériaux idéaux.

Le comportement des matériaux poreux hydrophobes dans le cycle intrusion-extrusion d'eau peut maintenant être abordé dans le cadre théorique des équations de Laplace-Washburn et de la barrière d'énergie de nucléation. Pour un pore de rayon R et de longueur L et des propriétés d'hydrophobicité caractérisées par un angle de contact θ , dans des conditions expérimentales de température T sous sollicitations quasi-statique ($t = 1s$), les pressions d'intrusion et d'extrusion sont données par les lois :

$$P_L^{int} = -\frac{2\gamma_{LV} \cos(\theta)}{R} \quad (\text{II.28})$$

$$P_L^{ext} K_1 R^3 + \gamma_{LV} K_2 R^2 + \lambda K_3 R = k_B T \ln\left(\frac{tL}{\tau b}\right) \quad (\text{II.29})$$

avec $\tau = 10^{-12}s$ et $b = 10^{-10}m$ les dimensions microscopiques caractéristiques. K_1 , K_2 et K_3 sont déterminées à partir du profil de nucléation le plus favorable (*c.f.* tableau II.c). Le temps quasi-statique $t = 1s$ correspond à l'échelle de temps d'une variation de pression expérimentale observable ($\Delta P_L = 5 \text{ bars}$).

En première approximation, on peut considérer l'angle de contact indépendant de la température. Cette hypothèse est acceptable tant que la température est suffisamment éloignée de la température critique de l'eau $T_c = 675^\circ K$ [60]. La tension de ligne a quant à elle été choisie comme fonction linéaire de la température. Cette loi est indiquée expérimentalement par les résultats d'extrusion en fonction de la température (voir section II.2). A défauts de résultats expérimentaux supplémentaires, la tension de ligne sera supposée indépendante de l'angle de contact. Cette hypothèse forte ne doit toutefois pas modifier qualitativement les résultats. Sans aucune autre précision, nous considérerons des matériaux de type MCM 41 de longueur de pore $L = 100nm$ à la température ambiante $T = 300^\circ K$. $\lambda = -2.4.10^{-11} J/m$.

Les courbes de pressions d'intrusion et d'extrusion en fonction du rayon des pores pour différents angles de contact sont présentées figure II.17. En fonction de l'angle de contact, le rayon limite d'existence d'un hystérésis est défini par le point de séparation des courbes d'intrusion et d'extrusion. Le rayon qui annule la pression d'extrusion ($P_L^{ext} = P_{sat} \ll P_{int}$) est donné par l'extremum à gauche de la courbe d'extrusion.

Les domaines d'existence des trois types de comportement observée expérimentalement sont représentés dans le plan $(\theta, 1/R)$ figure II.18, dans la limite des angles de contact accessibles ($\theta = 140^\circ$ pour le mercure). Le comportement de type A est obtenu pour des rayons inférieurs à 1 nm , indépendamment de l'angle de contact. Du point de vue des applications, des cycles réversibles sont envisageables à basse pression pour des hydrophobicités de la surface relativement faible (pour $\theta = 95^\circ$, $P_{int} = 6 \text{ MPa}$). Toutefois, la réalisation de tels matériaux et la maîtrise de la phase de fonctionnalisation s'avère délicate à ces dimensions de quatre ou cinq diamètres moléculaires. Un modèle de pore unidimensionnel semblerait d'ailleurs plus pertinent pour caractériser le comportement [61].

Le cycle d'hystérésis n'est pas observable pour des rayons supérieurs à 5 nm ($\theta = 135^\circ$), voire 2.5 nm pour un angle de contact de 120° , en parfait accord avec les divers résultats

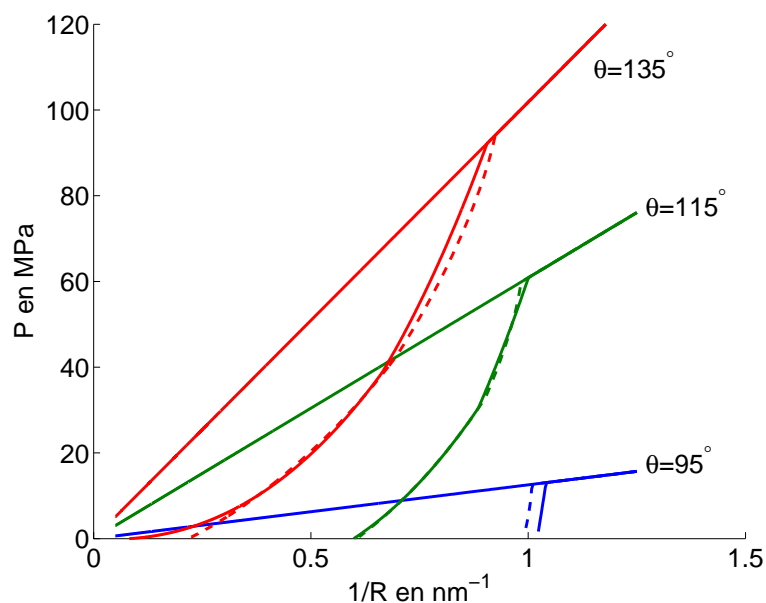


FIG. II.17: Pressions théoriques d'intrusion (droites) et d'extrusion définies par les équations II.28 et II.29 en fonction de l'inverse du rayon du pore R . Les courbes en tirets sont obtenus à partir de l'expression exacte de la barrière d'énergie de nucléation (équation II.9+terme de tension de ligne).

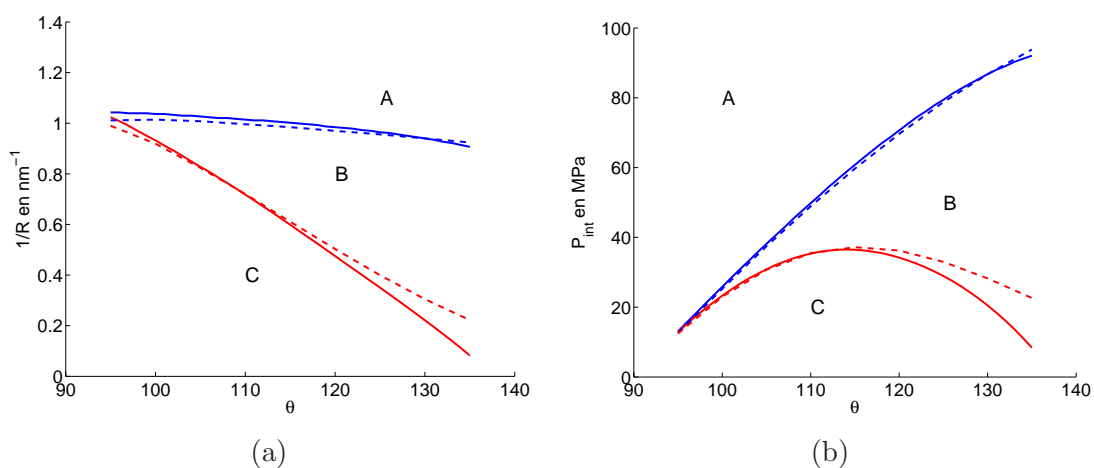


FIG. II.18: Domaines d'existence des comportements de type A (réversibilité), B (hystérésis) et C (absence d'extrusion) dans le plan $(\theta, 1/R)$ (a) et (θ, P_{int}) (b). Les courbes en tirets correspondent à l'estimation exacte de la barrière d'énergie de nucléation.

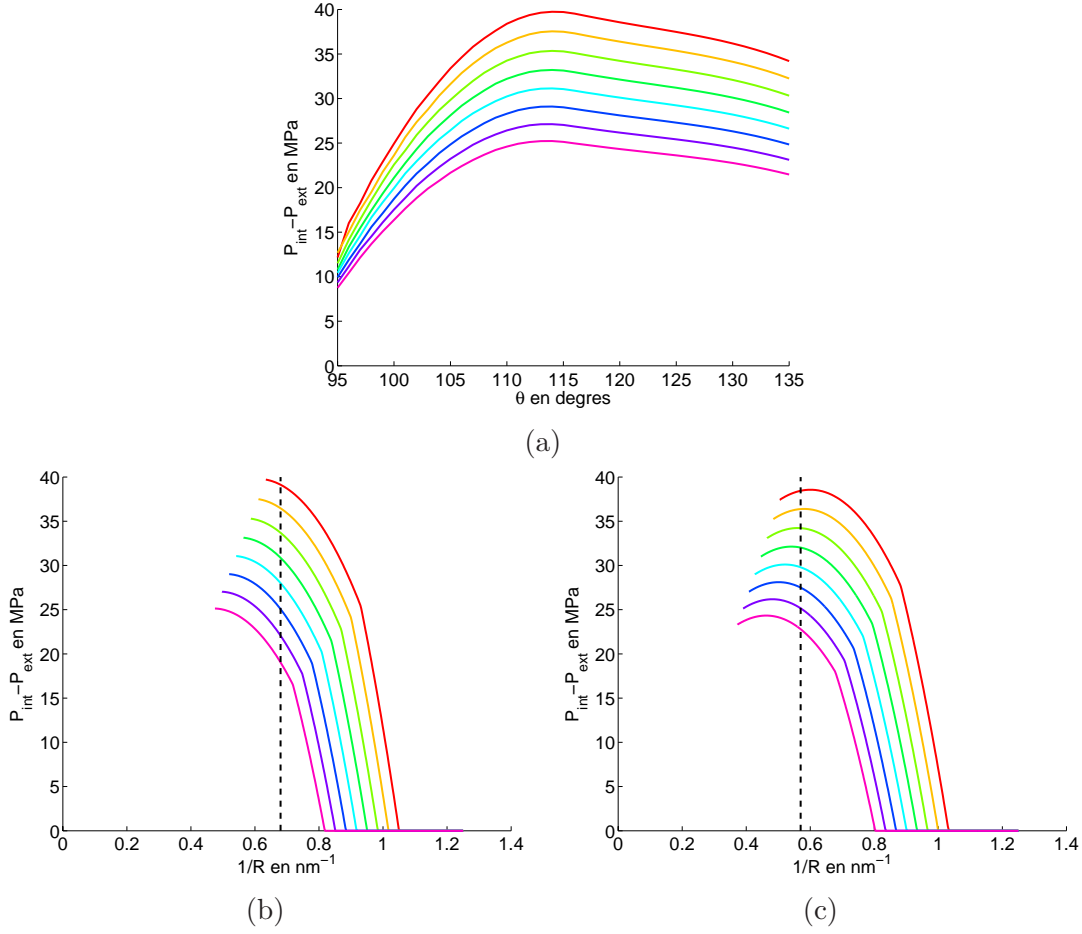


FIG. II.19: *Hystérésis en fonction de l'angle de contact à $R = 1.60\text{nm}$ (a) et hystérésis en fonction de l'inverse du rayon de pore à $\theta = 115^\circ$ (b) et $\theta = 120^\circ$ (c) pour des températures (de haut en bas) $T = 10^\circ\text{C}$ à $T = 80^\circ\text{C}$ (pas de 10°C). Les lignes en tirets correspondent aux rayons $R = 1.50\text{nm}$ (b) et $R = 1.80\text{nm}$ (c).*

expérimentaux [10]. Dans le domaine d'existence du comportement de type B , on peut identifier les conditions de fonctionnement optimal (température, taille de pore, angle de contact). La figure II.19 représente l'hystérésis en pression, caractéristique de la dissipation d'énergie, en fonction de l'angle de contact et du rayon des pores, pour différentes températures de fonctionnement. Les valeurs de tension de surface employées sont indiquées tableau II.d. La dissipation maximale est obtenue pour $T = 10^\circ\text{C}$ ($R = 1.60\text{ nm}$, $\theta = 115^\circ$). Cependant, la pression d'extrusion correspondante $P_{ext} \simeq 0\text{MPa}$ n'est pas commode pour les applications et on préfère une pression d'extrusion $P_{ext} = 5\text{MPa}$ i.e. $R = 1.50\text{ nm}$.

La température idéale de fonctionnement se situe au plus près de la température de gel de l'eau ($T = 0^\circ\text{C}$ à la pression atmosphérique). La dissipation d'énergie s'effectuant sous forme

Température en $^\circ$	10	20	30	40	50	60	70	80
γ_{LV} en mJ/m^2	74.22	72.75	71.18	69.56	67.91	66.18	64.4	62.6

TAB. II.d: *Tensions de surface liquide-vapeur de l'eau en fonction de la température d'après [62].*

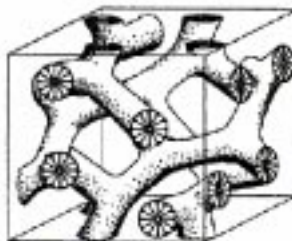


FIG. II.20: Représentation des arrangements micellaires et des porosités résultantes dans les matériaux MCM 48.

de chaleur, on s'attend néanmoins à une variation de température en fonctionnement. A rayon et angle de contact fixés, la variation de dissipation d'énergie est alors relativement importante entre $T = 10^\circ$ et $T = 80^\circ$ (*c.f.* figure II.19 (b)). On préférera utiliser de matériaux plus gros ($R = 1.75nm$) et une hydrophobicité plus importante $\theta = 120^\circ$ qui présente une plus faible variation sur la même plage de température.

Pour des applications de type amortisseurs de chocs, lorsque toute l'énergie doit être stockée puis dissipée, les matériaux de type *C* sont particulièrement intéressants. L'énergie dissipée est alors proportionnelle à la pression d'intrusion. Celle-ci est maximale à $37 MPa$ et les meilleurs matériaux possèdent les propriétés suivantes : $R = 1.60 nm$, $\theta = 114^\circ$ à la température ambiante.

II.6 Interprétations expérimentales

II.6.1 Connectivité dans les support MCM 48

L'identification de nouveaux matériaux potentiellement intéressants pour les applications de dissipation d'énergie nous a amené à tester des matériaux MCM 48. Le principe de réalisation est le même que pour les MCM 41 (*c.f.* section I.3.1) à ceci près que la structure poreuse obtenue après destruction des micelles est à symétrie cubique et très connectée. Une représentation schématique est donnée figure II.6.1. La comparaison a été effectuée avec des MCM 41 fabriqués simultanément pour éviter les disparités dans le processus de fonctionnalisation. Un des objectifs est d'appréhender l'influence de la connectivité en présence d'une faible distribution de taille de pore.

Les isothermes d'adsorption d'azotes sur les supports sont données figure II.21 ainsi que les courbes d'intrusion d'eau après greffage. Les MCM 48 ont des pores légèrement plus petits que les MCM 41. La théorie BJH donne respectivement $1.70 nm$ et $1.90 nm$. Les distributions poreuses sont très piquées autour de la valeur moyenne. La fonctionnalisation a été effectuée à l'aide de diméthylalkylsilane (greffons identiques aux MCM 41 précédemment étudiés). Les taux de greffages sont donnés par une analyse chimique élémentaire : $1.25 nm^{-2}$ pour le MCM 41 et $1.19 nm^{-2}$ pour le MCM 48. L'angle de contact correspondant est de l'ordre de 120° , avec une incertitude de 5° environ et les rayons attendus après greffage d'environ 1.20 à $1.40 nm$.

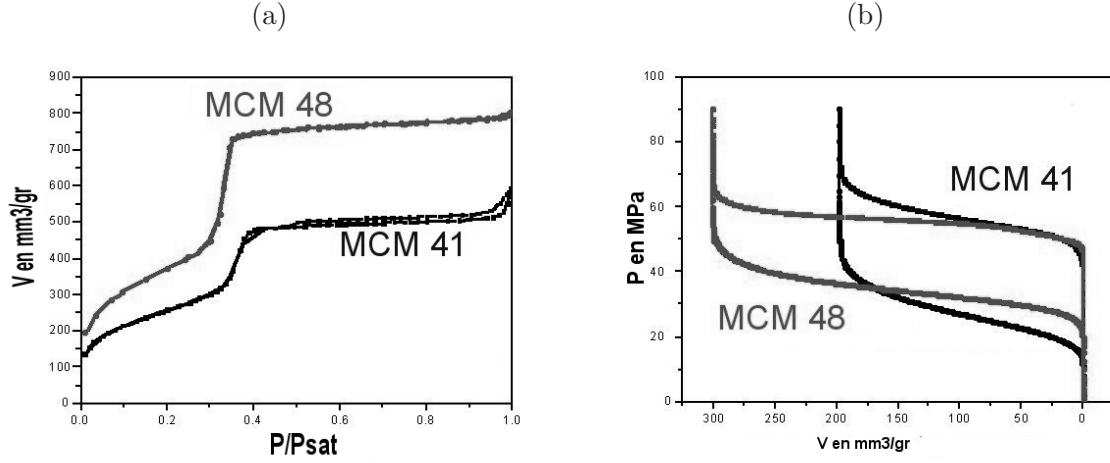


FIG. II.21: (a) Isothermes d'adsorption d'azote à 77°K et (b) cycles d'intrusion d'eau après fonctionnalisation des supports MCM 41 et MCM 48.

Le calculs des pressions moyennes d'intrusion et d'extrusion est présenté figure II.22. L'intrusion sur chacun des supports intervient quasiment à la même pression, synonyme d'une compensation des différences de rayons de pores et de taux de greffages. Par contre, l'écart à l'extrusion est relativement important (8 MPa). Deux hypothèses peuvent être avancées :

- la connectivité est favorable à l'extrusion : après l'apparition du germe de vapeur, l'ensemble du réseau de pores connectés peut être vidangé par la propagation des ménisques.
- une faible variation de rayon et d'hydrophobie suffit à une grande dispersion de la pression d'extrusion.

La première hypothèse peut être testée de manière empirique : considérons un cube de 100nm de côté, caractéristique des grains de poudre MCM 41 et MCM 48. La porosité de 50% expérimentalement obtenue donne une estimation du volume poreux : $5 \times 10^5 \text{ nm}^3$. Dans les MCM 41, ce volume poreux rapporté au volume d'un pore $\pi R^2 L$ donne le nombre de pores par grains : $n = 10^3$. En considérant que tout ces pores sont connectés dans un MCM 48, n s'assimile au rapport des longueurs des pores de MCM 48 (L_{48}) et de MCM 41 (L_{41}). La loi de pression d'extrusion II.29, pour un angle de contact de 120° et des rayons sensiblement égaux $R = 1.30 \text{ nm}$ donne une estimation de la variation de pression d'extrusion sous la forme :

$$\Delta P_L^{ext} K_1 R^3 \simeq k_B T \ln\left(\frac{L_{48}}{L_{41}}\right) \quad (\text{II.30})$$

d'où $\Delta P_L^{ext} = P_{48}^{ext} - P_{41}^{ext} = 3 \text{ MPa}$. Cela ne suffit pas à rendre compte de l'écart observé.

Pour tester la seconde hypothèse, on part de l'hypothèse assez réaliste que les pressions d'intrusion sont égales sur les 2 supports $P_{int} = 55 \text{ MPa}$. A angle de contact donné, on peut calculer le rayon des pores par la loi de Washburn (equation II.28). La pression d'extrusion qui en découle est représentée figure II.6.1. Pour $\theta \in [115^\circ, 120^\circ]$, l'écart en pression d'extrusion de 10 MPa tend à valider cette hypothèse. De manière général, la variation de pression d'extrusion est sans aucun doute le résultat combiné de ces deux phénomènes. La principale conclusion de cette étude est la très grande difficulté d'étudier l'influence de la connectivité et des phénomènes de propagation de ménisque.

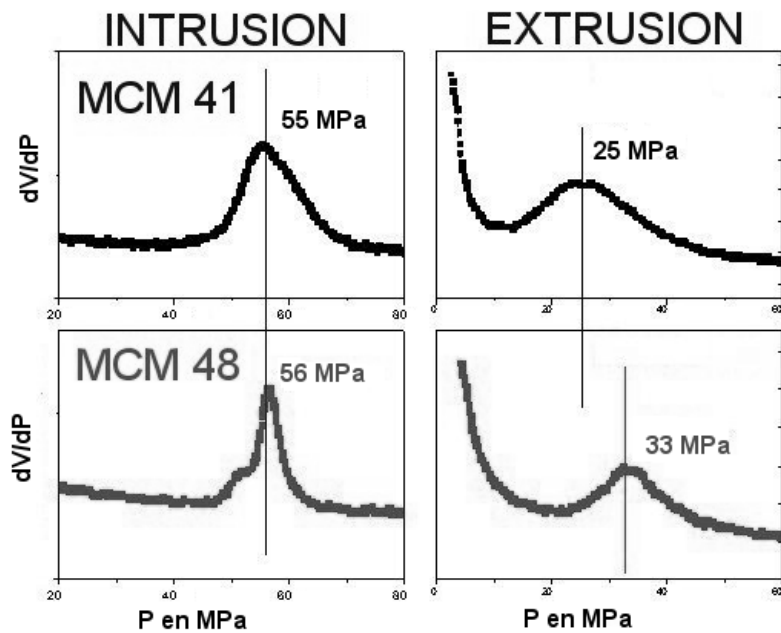


FIG. II.22: Dérivées du volume d'eau dans les pores par rapport à la pression en fonction de la pression sur les courbes d'intrusion et d'extrusion pour les matériaux MCM 41 et MCM 48. L'extremum fournit la pression moyenne utilisée dans les comparaisons avec la théorie (voir texte).

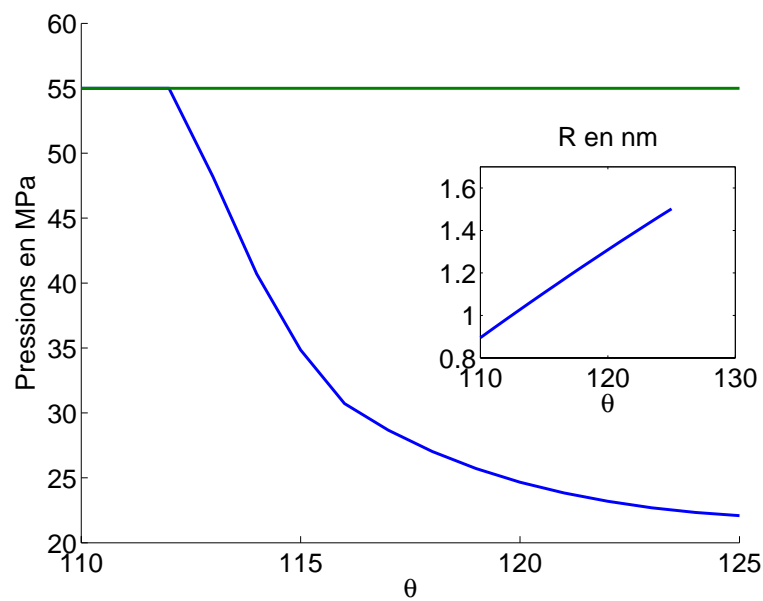


FIG. II.23: Pression d'extrusion et rayons des pores (en encart) pour pression d'intrusion constante $P_{int} = 55$ MPa en fonction de l'angle de contact.

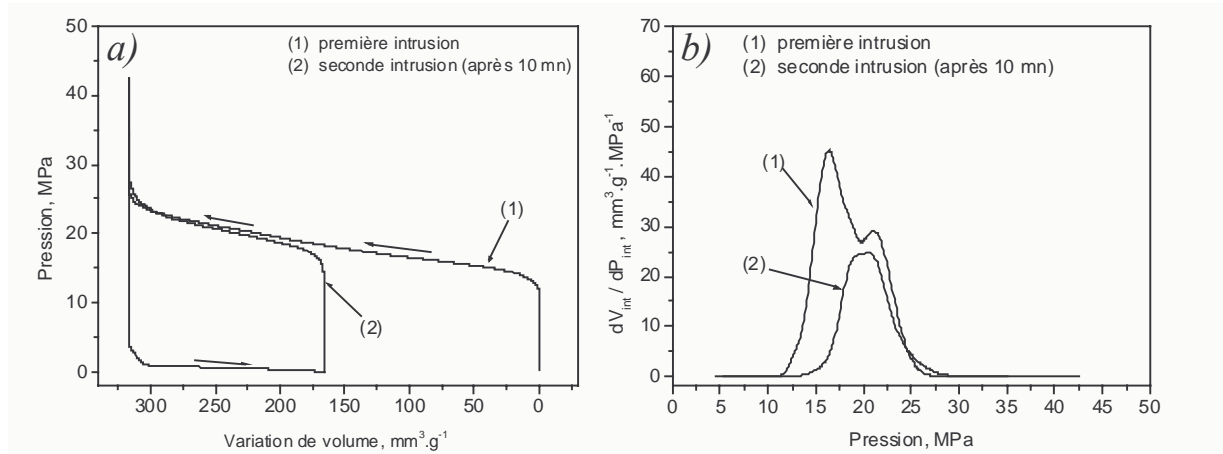


FIG. II.24: Premier et second cycles d'intrusion sur un gel de silice PEP100 : (a) courbe d'intrusion/extrusion et (b) représentations dérivées des courbes d'intrusion (d'après [10]).

La courbe théorique de la figure II.6.1 donne un moyen direct de déterminer simultanément rayon de pore et angle de contact à partir du cycle d'intrusion d'eau. Aux vues des difficultés à prendre en compte l'influence des petites échelles dans les mécanismes de porosimétrie, c'est une propriété tout à fait intéressante puisque, à partir d'une valeur de la tension de ligne à confirmer, on obtient une estimation cohérente des deux valeurs.

II.6.2 Matériaux désordonnés.

L'interprétation des isothermes d'intrusion dans les matériaux désordonnés type gels de silice s'avère beaucoup plus complexe. Nous avons déjà cité l'existence de phénomènes de blocage de pores dus à la dispersion de tailles de pores et la connectivité entre les pores. L'exemple précédent suggère une hétérogénéité supplémentaire au sein du matériau : l'angle de contact. On imagine assez facilement que la fonctionnalisation des surfaces sera d'autant plus facile que le pore est gros (transport des molécules, volume disponible, ...). L'hydrophobie résultante sera donc meilleure sur les gros pores.

Les cycles d'intrusion sur les gels de silice PEP100 représentés figure II.24 confirment cette hypothèse. Ils montrent une différence notable entre la première intrusion sur support séché et la seconde correspondant au cycle stable. Cette observation est classique sur les gels de silice. Notre attention ne portera que sur le cycle stable. Le rayon des pores, déterminé par adsorption d'azote [10], est compris entre 2 nm et 7 nm, avec une valeur moyenne de 4.5 nm.

Les phénomènes de blocage de pores empêchent une interprétation théorique de la courbe d'intrusion à partir de la loi de Laplace-Wahsburn. Par contre, celle-ci est valable pour la fin de l'intrusion lorsque la connectivité est suffisante, ce que nous supposerons. Chaque pore du matériau est soit rempli de liquide, soit en contact avec une phase liquide. Les dernières variations de volume d'eau dans les pores s'effectuent donc à l'équilibre thermodynamique. On supposera que l'extrusion s'effectue par propagation de ménisque, une fois le noyau critique de nucléation apparu.

L'hypothèse d'angle de contact constant (greffage uniforme) dans le matériau signifie que les dernières intrusions s'effectuent dans les plus petits pores. L'angle de contact alors estimé $\theta = \cos^{-1}\left(\frac{P_{int}^{max}}{2\gamma_{LV}R_{min}}\right) = 110^\circ$ n'est ni compatible avec le taux de greffage moyen $\tau = 1.44 \text{ nm}^{-2}$ pour lequel l'angle de contact obtenu est supérieur à 120° , ni avec l'existence d'un comportement de type B pour des rayons de pores supérieurs à 2 nm (*c.f.* figure II.18). L'existence d'une extrusion compatible avec les rayons de pores donnés et l'intrusion à pression inférieure à 30 MPa n'est possible d'après la figure II.18(b) que pour un angle de contact de 135° . Le rayon correspondant est 3.5 nm : la variabilité de l'angle de contact n'est pas négligeable.

On trouve ici une explication aux comportements de type C pour les matériaux polymères désordonnés testés [35]. Les distributions de taille de pore et de pression d'intrusion sont à peu près identiques aux gels de silice fonctionnalisés. Dans ce cas, l'hydrophobie intrinsèque autorise l'hypothèse d'angle de contact uniforme. Le comportement monocoup est conforme aux prédictions théoriques.

II.7 Conclusion

Un modèle théorique est proposé pour rendre compte des résultats expérimentaux d'intrusion-extrusion d'eau dans des matériaux mésoporeux hydrophobes. Appliqué aux matériaux type MCM 41 dont la porosité "idéal" est constituée de canaux cylindriques indépendants, il confirme une intrusion à l'équilibre thermodynamique donnée par la loi macroscopique de Kelvin. Plutôt qu'un phénomène d'angle de contact de recul en désaccord avec les données expérimentales, une loi de nucléation de la phase vapeur dans le pore a été proposée pour l'extrusion. Deux chemins de nucléation ont été étudiés et les barrières d'énergie correspondantes ont été calculées dans l'approximation de la capillarité classique. La corrélation avec les expériences n'est obtenue que par l'introduction d'une tension de ligne négative. La valeur optimale est en parfait accord avec l'ordre de grandeur théorique et fournit des barrières d'énergie compatible avec les temps d'observation expérimentaux. Une expression linéaire approchée résume ces résultats.

Les cycles d'intrusion effectués sur des MCM 48 et des matériaux désordonnés types gels de silice et polymères mésoporeux peuvent être très bien interprétés dans ce cadre théorique et mettent en évidence la grande influence de l'angle de contact et du taux de fonctionnalisation des surfaces.

Ces résultats permettent d'orienter la fabrication des matériaux mésoporeux en terme d'angle de contact et rayons optimaux pour les applications de type actionneur (comportement de type A réversible), amortisseur en vibration (comportement de type B avec hystérésis), ou amortisseur de chocs (comportement de type C : dissipation totale).

Chapitre III

Approche mésoscopique de la nucléation dans un pore cylindrique.

La validité des concepts macroscopiques utilisés dans le modèle présenté au chapitre précédent peut être questionnée. En effet, les approximations sous-jacentes de largeur d'interface nulle et d'homogénéité des phases ne sont plus valables à l'échelle du nanomètre. La structure moléculaire de l'eau y est primordiale, ne serait-ce que par l'agitation thermique des molécules qui permet le franchissement de la barrière d'énergie de nucléation.

L'origine de la grande tension de surface de l'eau se trouve dans les liaisons hydrogènes entre l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau et les hydrogènes de ses voisines. Un modèle cohérent de nucléation à l'extrusion nécessite donc une approche de dynamique moléculaire. Toutefois, si les conséquences macroscopiques de tels interactions sont largement connues (coefficient de dilatation négatif au voisinage de $0^{\circ}C$, grande inertie thermique), elles restent les moins bien décrites à l'échelle moléculaire malgré les travaux de nombreuses équipes. Qui plus est, une telle approche est très consommatrice de temps de calcul et peu envisageable pour étudier la nucléation.

Entre ces deux extrêmes, nous avons choisi de confirmer nos résultats macroscopiques par un modèle de type fonctionnelle de densité. Il permet de simplifier la description moléculaire et de réaliser un grand nombre de simulations numériques en conservant les principaux ingrédients d'un problème de nucléation hétérogène.

Une brève présentation de la théorie permettra d'introduire le modèle de fonctionnelle de densité de Kierlik. Après la description du fluide tri-dimensionnel, nous présenterons les diverses méthodes proposées pour déterminer les tensions de surface et angle de contact pour notre modèle. Une attention toute particulière sera accordée à la technique d'*umbrella sampling* employée tout au long de cette étude. Les résultats obtenus sur la nucléation hétérogène dans un pore cylindrique seront finalement comparés à l'approche macroscopique.

III.1 Modèle

III.1.1 Techniques de fonctionnelle de densité

Le principe de la technique de fonctionnelle de densité consiste à décrire le fluide inhomogène par sa densité locale $\rho(\vec{r})$ en tout point du système [63]. A une configuration microscopique donnée par la connaissance de la loi de densité correspond une énergie libre $\mathcal{F}[\rho]$. Son expression dépend des densités locales et de ses variations spatiales. En présence d'un potentiel extérieur lié à la présence des murs, l'énergie libre totale s'écrit :

$$F[\rho] = \mathcal{F}[\rho] - \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.1})$$

Le Grand Potentiel est obtenu par l'ajout d'un terme proportionnel au potentiel chimique μ :

$$\Omega[\rho] = F[\rho] - \mu \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.2})$$

Sa minimisation fournit la loi de densité d'équilibre pour un système ouvert en contact avec un thermostat et un réservoir de particules.

Le principal intérêt de telles approches est de pouvoir faire des approximations explicites de l'expression de l'énergie libre $\mathcal{F}[\rho]$ pour traiter des problèmes de physique statistique. Des expressions plus ou moins complexes ont été proposées. Elles sont toutes basées sur la description de Weeks-Chandler-Andersen [64] des interactions attractives. Le terme de répulsion est alors pris en compte soit par une approximation locale, soit de manière plus robuste suivant l'expression non locale de Tarazona [65, 66]. La forme générale de l'énergie libre est donnée par :

$$\mathcal{F}[\rho] = \int \{f_0(\rho) + f_2(\rho)|\nabla\rho|^2 + \dots\} d\vec{r} \quad (\text{III.3})$$

Dans l'approximation la plus simple proposée initialement par Van Der Waals, $f_2(\rho)$ est une constante positive : $K/2$. La densité volumique d'énergie $f_0(\rho)$ est obtenu à partir de l'équation d'état d'un gaz de Van Der Waals [63, 67] :

$$\mathcal{F}[\rho] = \int \{k_B T \rho (\ln \rho - 1 - \ln(1 - b\rho)) - a\rho^2 + K/2 |\nabla\rho|^2\} d\vec{r} \quad (\text{III.4})$$

où a, b sont les paramètres microscopiques de la description de Van Der Waals. De manière approchée, on peut choisir une expression en double puit [68] qui s'affranchit des détails microscopiques du fluide.

III.1.2 Hamiltonien microscopique

Au lieu d'utiliser la description continue, nous avons choisi un modèle sur réseau que l'on vérifiera équivalent à une version "coarse-grained" du classique modèle d'Ising [69]. Un tel modèle a d'ailleurs été déjà utilisé pour étudier la dynamique de l'évaporation capillaire en géométrie plane, pour des très fortes hydrophobies ($\theta \simeq 180^\circ$) et en présence d'hétérogénéités de surface

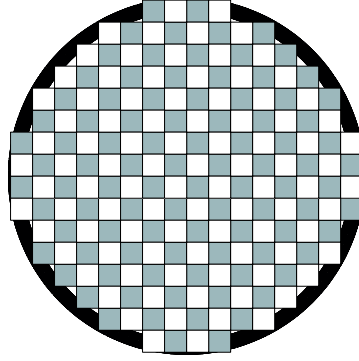


FIG. III.1: Représentation de la section d'un pore cylindrique sur un réseau cubique centré. L'axe du cylindre est orienté suivant la direction (100) du réseau et son rayon vaut 5.5 unité de maille. Les sites de fluide ($\eta_i = 1$) sont représentés pour chacun des deux sous-réseaux cubiques (blanc et gris) imbriqués.

[70, 71]. Nous avons retenu l'hamiltonien proposé par Kierlik *et al.* pour décrire un fluide confiné inhomogène en contact avec un réservoir à température T et potentiel chimique μ [38, 72, 73, 74] :

$$\begin{aligned}
 H(\rho_i) = & k_B T \sum_i [\rho_i \ln \rho_i + (\eta_i - \rho_i) \ln (\eta_i - \rho_i)] - \mu \sum_i \rho_i \\
 & - w_{ff} \sum_{\langle ij \rangle} \rho_i \rho_j - w_{mf} \sum_{\langle ij \rangle} [\rho_i (1 - \eta_j) + (1 - \eta_i) \rho_j]
 \end{aligned} \tag{III.5}$$

Dans cette expression, $\{1 - \eta_i\}$ sont les variables d'occupation du solide ($\eta_i = 0$ (resp. 1) pour un site de matrice (resp. fluide)) et $\{\rho_i\}$ les densités locales du fluide sur un réseau cubique centré (c.c.) tridimensionnel ($\rho_i \in [0, 1]$). Les interactions fluide-fluide w_{ff} et matrice-fluide w_{mf} n'ont lieu qu'entre les plus proches voisins ($\langle ij \rangle$) et le rapport w_{mf}/w_{ff} détermine l'hydrophobie de la matrice. Cette description de type "coarse-grained" ne prend pas en compte la plupart des caractéristiques microscopiques d'un système solide-fluide en interaction (attractions longues distances, structuration à l'échelle moléculaire, surfaces solides rugueuses), mais conserve la complexité du problème et les ingrédients physiques importants (transition de phase, coût en énergie libre des interfaces. En particulier, on peut décrire au moins de manière qualitative la contribution des termes volumiques et surfaciques d'énergie libre dans une géométrie cylindrique tridimensionnelle.

Le pore cylindrique sur réseau cubique centré est représenté figure III.1. Des conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans la direction parallèle à l'axe du cylindre. La description discrète du cylindre est assez grossière mais s'avère suffisante pour une étude des mécanismes de nucléation en géométrie courbée.

III.1.3 Approximation champ moyen et fluctuations thermiques

Les propriétés du fluide confiné ont été étudiées à deux niveaux :

- dans le cadre d'une approximation de champ moyen.

- en prenant en compte les fluctuations thermiques par des simulations Monte Carlo à température finie.

Ils donnent accès à l'état microscopique du système par le champ de densité $\{\rho_i\}$. Le lien avec les propriétés macroscopiques est obtenu par le calcul du Grand Potentiel correspondant.

Champ moyen

Dans l'approximation champ moyen, le champ de densités $\{\rho_i\}$ est déterminé par la minimisation de l'hamiltonien :

$$\frac{\partial H}{\partial \rho_i} = 0 \quad \forall i \quad (\text{III.6})$$

Il s'obtient comme point fixe de la fonction

$$\rho_i = \frac{\eta_i}{1 + e^{-\beta\{\mu + \sum_{j/i} [w_{ff}\rho_j + w_{mf}(1-\eta_j)]\}}} \quad (\text{III.7})$$

où $\beta = k_B T$ et j/i représente les plus proches voisins j du site i . De manière générale, ces solutions correspondent aux maxima, points selles ou minima locaux du Grand Potentiel. La résolution numérique est effectuée suivant une méthode d'itération $\{\rho_i^{t+1}\} = f(\{\rho_i^t\})$, partant d'une condition initiale $\{\rho_i^0\}$. Le critère de convergence est strict $\max_i |\rho_i^{t+1} - \rho_i^t| < 10^{-10}$, mais la convergence est rapide pour les géométries simples que nous étudions. Le Grand Potentiel est obtenu directement à partir de l'expression de l'hamiltonien III.5.

Fluctuations thermiques

Afin de prendre en compte les fluctuations thermiques intervenant à l'échelle microscopiques, la méthode classique de Monte Carlo Metropolis a été employée [69, 75]. Elle procède à un échantillonnage des états suivant leur probabilité d'existence par un processus markovien [76].

D'un point de vue technique, une étape Monte Carlo consiste à un saut par site du réseau en moyenne. Chaque saut correspond à une variation de densité locale de ρ_{test} . Le site est choisi aléatoirement dans le domaine fluide et le saut est accepté avec une probabilité donnée par le facteur de Boltzmann de la variation de l'hamiltonien III.5 correspondante $e^{\frac{\Delta H}{k_B T}}$. La valeur $\rho_{test} = 0.2$ correspond à un taux d'acceptation optimal de 0.5.

Dans l'ensemble Grand Canonique, le Grand Potentiel s'obtient théoriquement à partir de la fonction de partition III.25 :

$$\Omega = -k_B T \log(\Theta) \quad (\text{III.8})$$

mais l'échantillonnage de l'espace des configurations du système par la technique de Monte Carlo n'est effectué qu'au voisinage des zones où la distribution de probabilité dans l'espace des phases est maximale [76]. La distribution de probabilité de tous les états est obtenue en forçant le système dans des configurations de hautes énergies. Ceci s'effectue concrètement en biaisant l'hamiltonien du système [77] suivant le technique d'*umbrella sampling* [75, 78, 79, 80]. Elle

autorise un calcul des grandeurs énergétiques macroscopiques avec un faible coût de simulations [81, 82].

Appliquée à l'étude des transitions de phase liquide-vapeur, elle commence par la définition du paramètre d'ordre Ψ comme le nombre de sites de vapeur dans le système ($\rho_i < 0.5$). Il décrit un chemin continue entre les états liquide $\Psi = 0$ et vapeur $\Psi = \Psi_{max}$ du système. En biaisant l'hamiltonien III.5 sous la forme :

$$H_{biais} = H + \frac{1}{2}\kappa(\Psi - \Psi_0)^2 \quad (\text{III.9})$$

des simulations Monte Carlo donnent la distribution $P_{biais}(\Psi)$ des états pour ce nouvel hamiltonien au voisinage du paramètre d'ordre cible Ψ_0 (*c.f.* figure III.2(a)). D'un point de vue théorique,

$$P_{biais}(\Psi) = \frac{1}{\Theta_{biais}} \int \delta(\Psi^\Gamma - \Psi) e^{-\beta H_{biais}(\Gamma)} d\Gamma \quad (\text{III.10})$$

où Θ_{biais} est la fonction de partition et δ la fonction de Dirac.

$$\Theta_{biais} = \int e^{-\beta H_{biais}(\Gamma)} d\Gamma \quad (\text{III.11})$$

$P_{biais}(\Psi)$ est reliée à la distribution des états de l'hamiltonien de départ $P(\Psi)$ par

$$\begin{aligned} P_{biais}(\Psi) &= e^{-\frac{\beta\kappa}{2}(\Psi-\Psi_0)^2} \frac{\Theta}{\Theta_{biais}} \frac{1}{\Theta} \int \delta(\Psi^\Gamma - \Psi) e^{-\beta H(\Gamma)} d\Gamma \\ &= e^{-\frac{\beta\kappa}{2}(\Psi-\Psi_0)^2} \frac{\Theta}{\Theta_{biais}} P(\psi) \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

A une constante additive près, on obtient le Grand Potentiel au voisinage de Ψ_0 :

$$\Omega(\Psi) = -k_B T \ln \left[P_{biais}(\Psi) \exp \left(\frac{1}{2} \frac{\kappa(\Psi - \Psi_0)^2}{k_B T} \right) \right] \quad (\text{III.13})$$

En faisant varier Ψ_0 sur le segment $[0, \Psi_{max}]$, on déduit la dépendance du Grand Potentiel en fonction du paramètre d'ordre par un argument de continuité (*c.f.* figure III.2(b)). Pour une configuration donnée, le Grand Potentiel correspondant est calculé à partir de l'écart à la situation de référence qui fixe l'origine des potentiels.

III.2 Caractéristiques volumiques.

Avant de s'intéresser à la nucléation hétérogène, il est nécessaire de caractériser les propriétés du fluide représenté par l'hamiltonien III.5, à commencer par les caractéristiques volumiques.

III.2.1 Diagramme de phase du fluide

A température suffisamment basse, un fluide tridimensionnel peut exister en phase liquide et vapeur. Dans l'approximation champ moyen, l'équation d'état de notre modèle de fluide est obtenue à partir de l'équation III.7 :

$$\mu = k_B T \ln \frac{\rho_{bulk}}{1 - \rho_{bulk}} - z w_{ff} \rho_{bulk} \quad (\text{III.14})$$

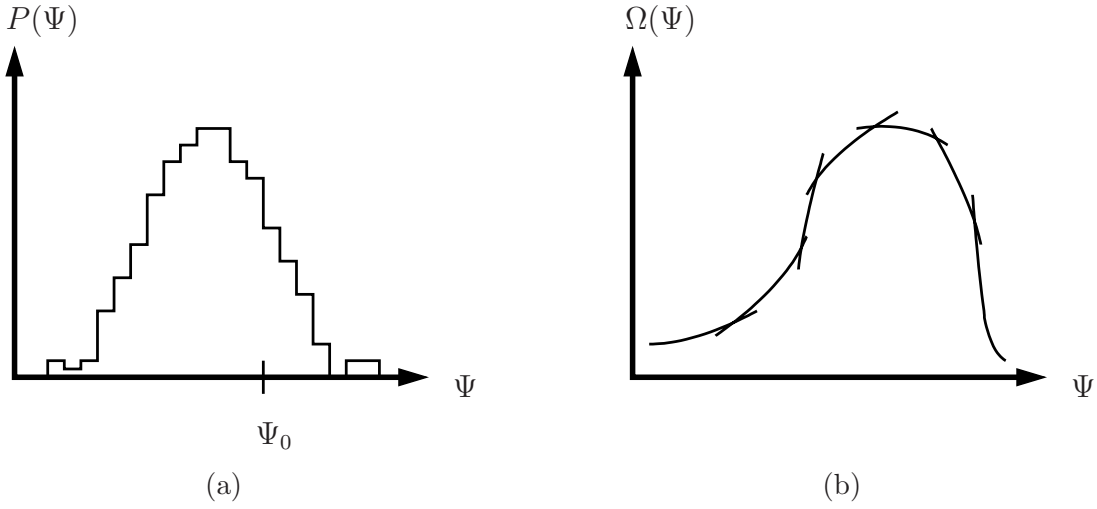


FIG. III.2: Principe de la méthode d'umbrella sampling . (a) Distribution de probabilité des états au voisinage de Ψ_0 . (b) $\Omega(\Psi)$ obtenu par continuité.

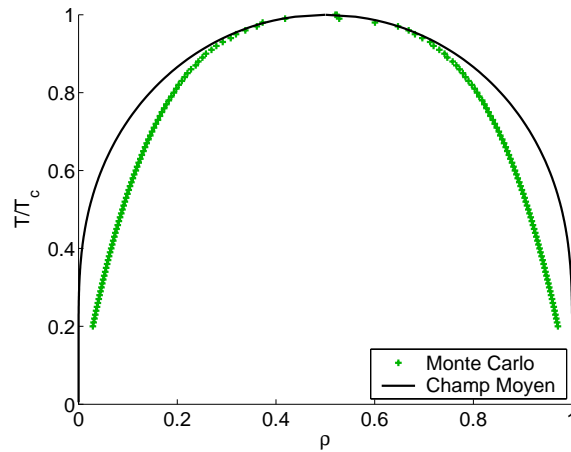


FIG. III.3: Diagramme de phase du fluide obtenu dans l'approche champ moyen (ligne) et par simulation Monte Carlo (+).

avec $z = 8$ la coordonnée du réseau cubique centré (c.c.) . La transition liquide-vapeur donnée par un potentiel chimique à saturation indépendant de la température $\mu_{sat}/w_{ff} = -4.0$, et le point critique atteint pour $k_B T_c/w_{ff} = 2.0$ correspondent aux caractéristiques classiques d'un modèle d'Ising. Le diagramme de phase est représenté figure III.3.

Le diagramme de phase avec fluctuations thermiques a été déterminé à partir d'une cellule de simulation cubique de taille $L = 15$ (2×15^3 sites du réseau c.c.) avec conditions aux limites périodiques. L'équilibre liquide-vapeur est déterminé par l'égalité des Grands Potentiels de chacune des phases, calculés par intégration thermodynamique de la relation :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = - \langle \rho \rangle \quad (\text{III.15})$$

Les conditions aux limites sont données par l'approximation champ moyen pour des potentiels

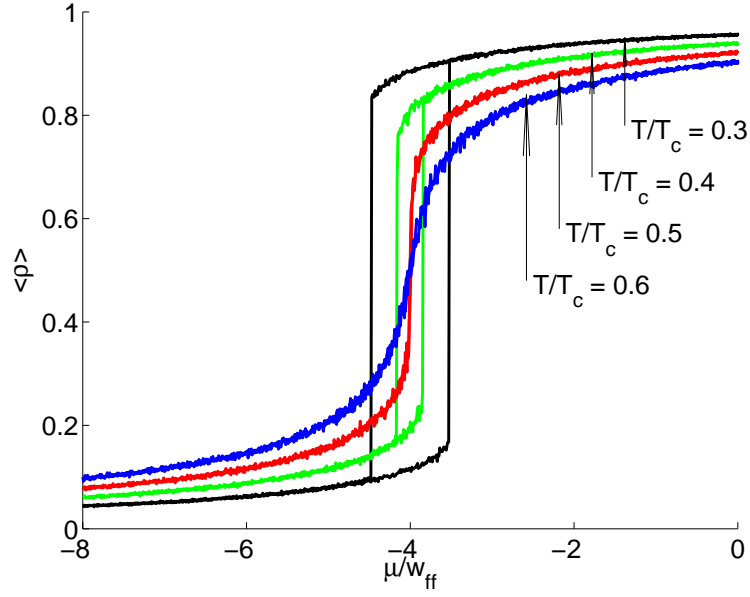


FIG. III.4: Isothermes de densité du fluide. La température critique est obtenue pour $k_B T_c/w_{ff} = 0.5$.

chimiques infinis :

$$\lim_{\mu \rightarrow -\infty} \Omega_V = 0 \quad (\text{III.16})$$

$$\lim_{\mu \rightarrow +\infty} \Omega_L = -\left(\mu + \frac{1}{2} z w_{ff}\right) \quad (\text{III.17})$$

Les isothermes obtenus sont présentés figure III.4 et le diagramme de phase comparé aux résultats champ moyen pour une température critique $k_B T_c/w_{ff} = 0.5$, nettement inférieure à celle obtenue en champ moyen. Certes, il est attendu que les fluctuations baisse la température critique et la divergence de la longueur de corrélation au voisinage du point critique ne permet d'en obtenir qu'une valeur approchée sur un cube de taille fini. Mais une telle différence est surprenante. Elle semble liée à la description continue des densités ρ_i .

III.2.2 Pressions

Le paramètre intensif qui décrit le fluide dans son état tridimensionnel est la pression P_L ou P_V suivant la phase considérée. Elles sont reliées au potentiel chimique par les équations d'état I.1. En pratique, il est plus simple de considérer la différence des pressions $\Delta P = P_L - P_V$, fonction uniquement de la pression de saturation $P_{sat}(T)$ et de la variation de potentiel chimique $\Delta\mu = \mu - \mu_{sat}$ par rapport à la situation d'équilibre.

Dans l'approche champ moyen, les pressions sont directement calculées comme Grand Potentiel par unité de volume $\partial\Omega/\partial V = -P$:

$$P_{L/V} = -k_B T \ln(1 - \rho_{L/V}) - \frac{1}{2} z w_{ff} \rho_{L/V}^2 \quad (\text{III.18})$$

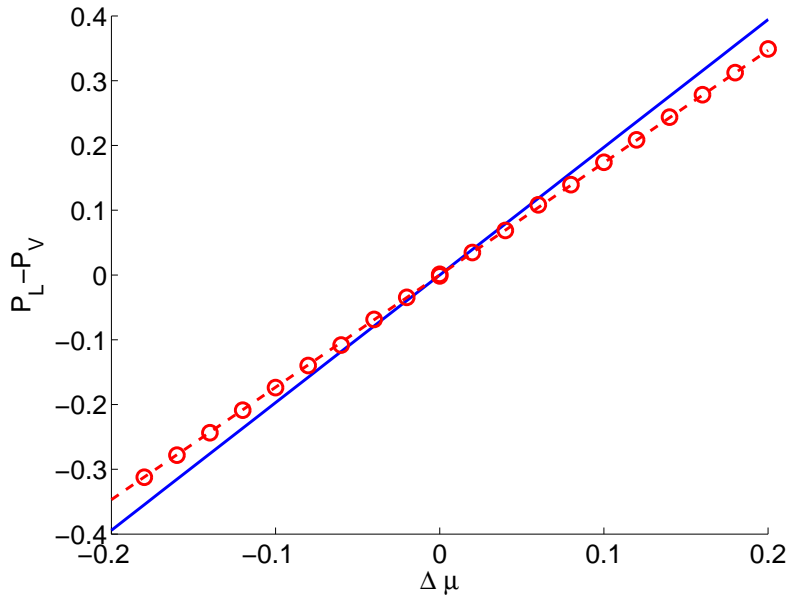


FIG. III.5: *Estimation de la différence de pression $P_L - P_V$ en fonction de la variation de potentiel chimique par rapport à la saturation $\Delta\mu = \mu - \mu_{sat}$ en champ moyen (trait plein), et en présence de fluctuations thermiques par calcul de Grand Potentiel par unité de volume (tirets) ou par la méthode d'intégration thermodynamique (cercle) (voir texte). $T/T_c = 0.4$.*

En présence de fluctuations thermiques, la loi statistique III.15 associée aux conditions aux limites III.17 fournit le Grand Potentiel par unité de volume en fonction du potentiel chimique pour chacune des phases. La comparaison est portée figure III.5. La loi exacte

$$P_L - P_V = \rho_L \Delta\mu - P_{sat} \left(e^{\frac{\Delta\mu}{k_B T}} - 1 \right) \quad (\text{III.19})$$

est très bien approchée par l'approximation classique $P_L - P_V \simeq \Delta\rho \Delta\mu$ avec ($\rho_L = 2 \times 0.993, \rho_V = 2 \times 0.007$) en champ moyen et ($\rho_L = 2 \times 0.933, \rho_V = 2 \times 0.066$) en présence de fluctuations thermiques. Le facteur 2 de la loi densité est égal au nombre de sites par maille dans un réseau c.c.. Exprimé autrement, cela signifie que la pression de saturation est négligeable devant les pressions mises en jeu dans les simulations numériques. Un ajustement de la loi exacte donne les valeurs $P_{sat} = 0.0117$ en champ moyen et $P_{sat} = 0.0208$ en présence de fluctuations thermiques.

L'occasion est donnée ici de vérifier les résultats obtenus par la technique d'*umbrella sampling*. Elle a été appliquée à des simulations de nucléation homogène d'une bulle de vapeur dans le liquide à différent potentiels chimiques $\mu < \mu_{sat}$. Concrètement, une cellule cubique de taille $L = 20$ a été définie. Pour chaque valeur de Ψ_0 dans l'intervalle $[500, 2700]$ (pas de 10 unités), la distribution de probabilité des états de paramètres d'ordre $\Psi \in [\Psi_0 - 10, \Psi_0 + 10]$ a été obtenue par des simulations Monte Carlo sur l'hamiltonien biaisé ($\kappa = 0.01$) et le Grand Potentiel déduit de l'argument de continuité. Au niveau microscopique, on vérifie que les états du système correspondent à une bulle sphérique de vapeur dans le liquide. A la température $T/T_c = 0.4$, le nombre de site par maille du réseau c.c. ($n_s = 2$) donne le volume de la bulle ($V = \Psi/n_s$) et son rayon $R = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}$ (voir section III.3.1). Les résultats obtenus sont présentés

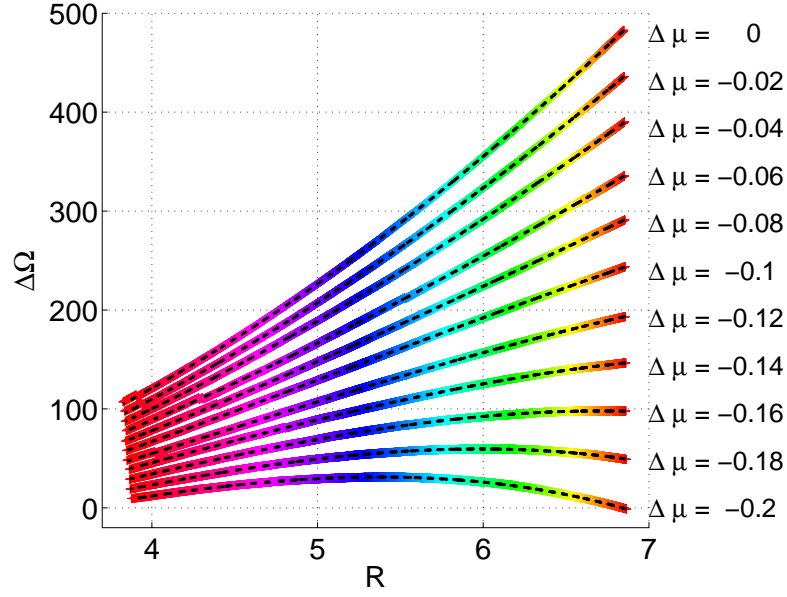


FIG. III.6: *Grand Potentiel d'une bulle de vapeur dans un liquide à $T/T_c = 0.4$ en fonction de $\Delta\mu$. Tirets : ajustement d'une loi polynomiale d'ordre 3.*

figure III.6 et interpolés par un polynôme du troisième degré. La comparaison avec la théorie macroscopique

$$\Delta\Omega = \Delta P \frac{4}{3}\pi R^3 + \gamma_{LV} 4\pi R^2 \quad (\text{III.20})$$

donne une estimation de ΔP en fonction de $\Delta\mu$. On peut même accéder aux valeurs pour $\Delta\mu > 0$ par cette méthode, mais cela n'a pas grand sens physique. Plus sérieusement, un argument de symétrie, ou des simulations de la nucléation vapeur-liquide donne les valeurs rapportées figure III.5, en parfait accord avec les résultats de l'intégration de III.15. Cette méthode (équation III.20) donne aussi accès à la tension de surface, et nous y reviendrons dans la section suivante.

III.3 Caractéristiques surfaciques

III.3.1 Tension de surface liquide-vapeur

La comparaison des simulations microscopiques avec le modèle capillaire macroscopique exige une connaissance précise de l'énergie de surface liquide-vapeur. Trois méthodes de calcul ont été proposées.

Calcul par excès de Grand Potentiel

La méthode la plus simple consiste à déterminer le champ de densité d'une interface liquide-vapeur dans l'approximation champ moyen. Il est obtenu par la procédure d'itération III.7 à partir d'une solution initiale correspondant à une interface de largeur nulle entre deux domaines

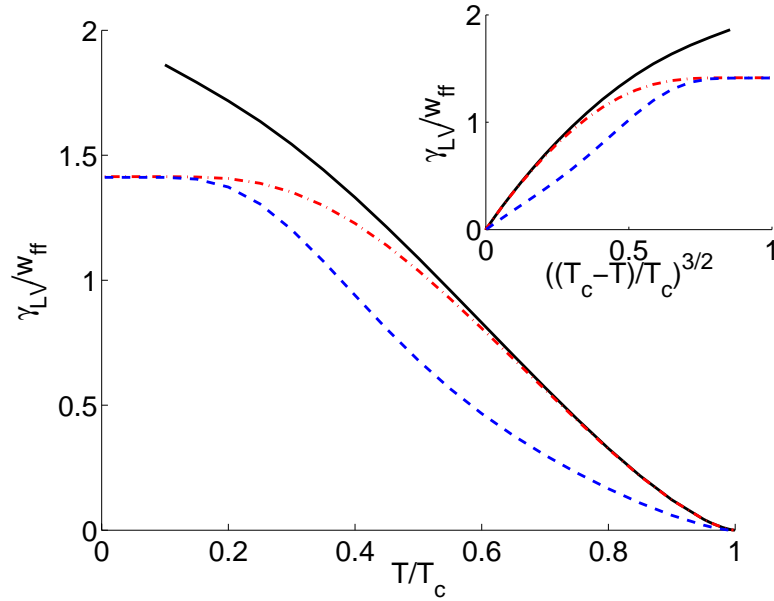


FIG. III.7: *Estimation en champ moyen de la tension de surface liquide-vapeur en fonction de T/T_c pour différentes directions. Trait plein : excès de Grand Potentiel dans la direction $[100]$. Tiret-point : excès de Grand Potentiel dans la direction $[110]$. Tirets : estimation mécanique pour une interface dans la direction $[110]$. Encart : Loi en puissance en $(\frac{T_c-T}{T_c})^{\frac{3}{2}}$ de la tension de surface au voisinage de la température critique.*

liquide et vapeur de densités $\rho_L(T)$ et $\rho_V(T)$ données par le diagramme de phase ($\mu = \mu_{sat}$). L'excès de Grand Potentiel par unité de surface par rapport au fluide s'identifie à la tension de surface [23].

Dans les modèles de fluide sur réseau, la tension de surface dépend de la direction de l'interface. Une étude exhaustive ne présente ici pas d'intérêt et notre caractérisation s'est limitée aux valeurs dans les directions $[100]$ et $[110]$ du réseau c.c.. Les valeurs obtenues en fonction de la température sont représentées figure III.7. La longueur de corrélation des interactions augmente avec la température et diverge au voisinage de la température critique : la largeur de l'interface augmente et la dépendance en direction disparaît. Au voisinage de la température critique, on vérifie le comportement théorique champ moyen $\gamma_{LV} \sim (\frac{T_c-T}{T_c})^{\frac{3}{2}}$.

Calcul mécanique

Une approche mécanique du calcul de la tension de surface [83, 84] a été proposée. Elle consiste à déformer, à volume constant, un système tridimensionnel en contact avec un réservoir de particules à potentiel chimique μ et température T . En présence d'une interface liquide-vapeur d'aire A normal à l'axe \vec{z} , la transformation $\vec{x} \rightarrow (1 + \epsilon)\vec{x}$, $\vec{y} \rightarrow (1 + \epsilon)\vec{y}$ et $\vec{z} \rightarrow (1 - 2\epsilon)\vec{z}$ entraîne une variation d'aire $dA = 2\epsilon A$ et une variation de volume du second ordre $dV = \mathcal{O}(\epsilon^2)$. Le système est décrit par l'hamiltonien \mathcal{H}_0 et la fonction de partition associée Θ_0 . Au premier

ordre, ces expressions deviennent

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + 2\epsilon\mathcal{H}_1 \quad (\text{III.21})$$

et

$$\Theta = \Theta_0 + \delta\Theta = \int e^{-\beta(\mathcal{H}_0 + 2\epsilon\mathcal{H}_1)} d\Gamma \approx \int e^{-\beta\mathcal{H}_0} (1 - 2\beta\epsilon\mathcal{H}_1) d\Gamma \quad (\text{III.22})$$

On en déduit

$$\delta\Theta = -2\beta\epsilon \langle \mathcal{H}_1 \rangle \Theta_0 \quad (\text{III.23})$$

La variation de Grand Potentiel $d\Omega$ s'exprime à partir de la définition macroscopique sous la forme

$$d\Omega = \gamma dA = 2\epsilon\gamma A \quad (\text{III.24})$$

et dans l'approche microscopique par

$$d\Omega = -k_B T \delta\Theta / \Theta_0 = 2\epsilon \langle \mathcal{H}_1 \rangle \quad (\text{III.25})$$

d'après la relation III.8. L'égalité de ces deux expressions donne l'estimation mécanique de la tension de surface :

$$\gamma A = \langle \mathcal{H}_1 \rangle \quad (\text{III.26})$$

Pour l'hamiltonien introduit équation III.5 sur un réseau c.c.d'axes $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$, l'influence de la longueur n'apparaît pas explicitement. Par analogie avec l'hamiltonien d'Helmholtz III.4 où intervient un terme de $|\nabla\rho|^2$, on peut réécrire les termes d'interaction de proches voisins

$$-w_{ff}\rho_i\rho_j = \frac{w_{ff}}{2} [(\rho_i - \rho_j)^2 - \rho_i^2 - \rho_j^2] \quad (\text{III.27})$$

et supposer une dépendance en inverse du carré de la distance des interactions fluide-fluide $w_{ff} \sim \frac{\epsilon_{ff}}{l^2}$. Dans le système de coordonnées $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ du réseau, la distance entre les sites des plus proches voisins est proportionnelle à la norme du vecteur $\vec{s} = (\sigma_x/2, \sigma_y/2, \sigma_z/2)$. $\sigma_{x,y,z} = \pm 1$ représente la direction des $8 = 2^3$ interactions d'un même site.

Pour une interface dans le plan $(\vec{u} = (1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0), \vec{z})$, normal au vecteur $\vec{v} = (-1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0)$, la transformation à volume constant est donnée par la matrice

$$M = \begin{pmatrix} 1 + \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 - 2\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \epsilon \end{pmatrix}_{(\vec{u}, \vec{v}, \vec{z})} \quad (\text{III.28})$$

La variation relative du carré de la distance entre deux voisins

$$\frac{l^2 + \delta l^2}{l^2} = \frac{{}^t \vec{s}^t R M R \vec{s}}{{}^t \vec{s} \vec{s}} \simeq 1 + 2\sigma_x \sigma_y \epsilon \quad (\text{III.29})$$

donne l'expression de l'énergie d'interaction pour la déformation isovolume

$$w_{ff} \rightarrow w_{ff}(1 - 2\sigma_x \sigma_y \epsilon) \quad (\text{III.30})$$

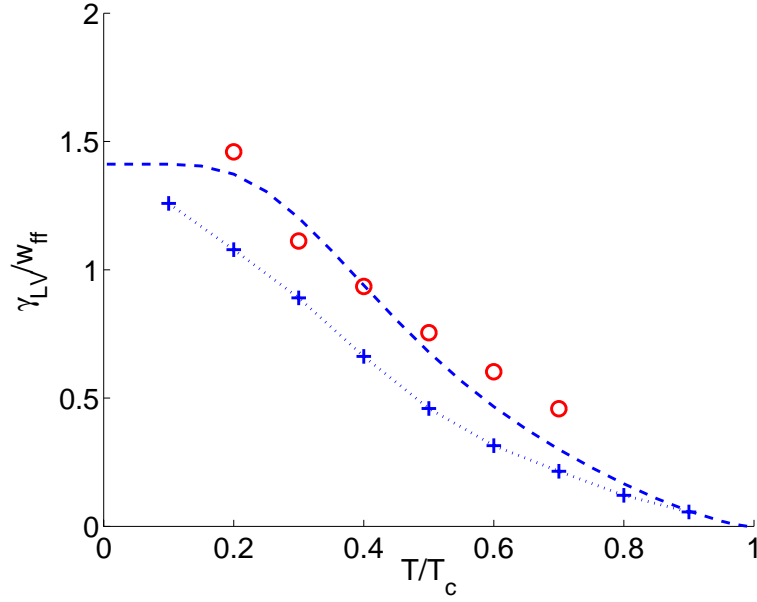


FIG. III.8: *Estimation Monte Carlo de la tension de surface liquide-vapeur en fonction de T/T_c . Ligne pointillée et + : estimation mécanique d'après le profil de densité en fluctuations thermique d'une interface dans la direction [110]. Cercles : estimation par intégration thermodynamique de l'énergie libre d'une bulle de liquide. Tirets : rappel des résultats champ moyen du calcul mécanique pour une interface dans la direction [110].*

Ici, R est la matrice de passage du repère $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ au repère $(\vec{u}, \vec{v}, \vec{z})$ et $\sigma_x \sigma_y = 1$ (resp = -1) correspondent aux interactions $\langle ij \rangle$ dans le plan (\vec{u}, \vec{z}) (resp \vec{v}, \vec{z}). L'hamiltonien au premier ordre \mathcal{H}_1 s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \sum_{\langle ij \rangle_{(\vec{u}, \vec{z})}} w_{ff} \rho_i \rho_j + w_{mf} [\rho_i (1 - \eta_j) + (1 - \eta_i) \rho_j] \\ &- \sum_{\langle ij \rangle_{(\vec{v}, \vec{z})}} w_{ff} \rho_i \rho_j + w_{mf} [\rho_i (1 - \eta_j) + (1 - \eta_i) \rho_j] \end{aligned} \quad (\text{III.31})$$

Les tensions de surfaces calculées sur le champ de densité déterminé par l'approximation champ moyen suivant la direction [110] sont représentées figure III.7. La comparaison avec les estimations thermodynamiques suggèrent plusieurs remarques :

- les différences observées entre les deux estimations mécanique et thermodynamique peuvent être attribuées à la description approximative du fluide. Des écarts entre des méthodes mécanique (de type viriel) et thermodynamique (de type entropique) ont déjà été rapportés [63].
- il n'est pas possible d'appliquer la procédure ci-dessus pour une interface dans la direction [100]. Dans la transformation $\vec{x} \rightarrow (1 + \epsilon)\vec{x}$, $\vec{y} \rightarrow (1 + \epsilon)\vec{y}$ et $\vec{z} \rightarrow (1 - 2\epsilon)\vec{z}$, la variation de distance entre deux sites plus proches voisins est en $\mathcal{O}(\epsilon^2)$. Ces effets de réseau suggèrent des limites aux méthodes mécaniques dans une approche discrète déjà observées en simulations moléculaires [49].

Cette méthode donne une première estimation de la tension de surface lorsqu'on tient compte des fluctuations thermiques. Les résultats sont présentés figure III.8

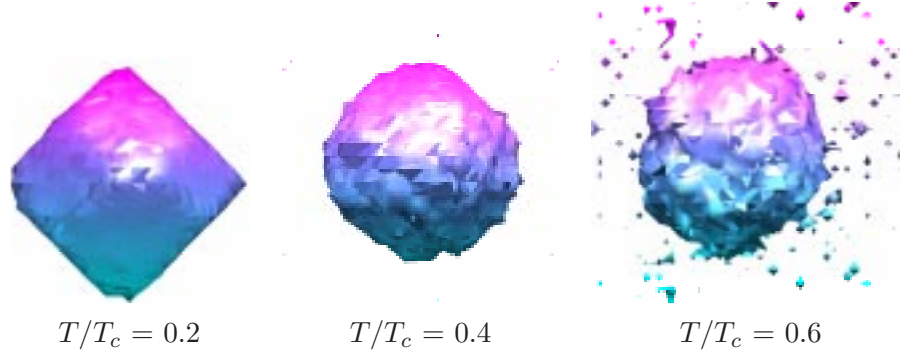


FIG. III.9: Représentation 3D des bulles de vapeur dans un liquide à l'équilibre ($\mu = -4.0$) pour $T/T_c = 0.2$, $T/T_c = 0.4$ et $T/T_c = 0.6$. Réseau $20 \times 20 \times 20 \times 2$ sites. Volume des bulles : $\Psi = 2000$ sites. $\kappa = 0.005, 0.01, 0.015$ respectivement. A basse température, la forme de la bulle est contrainte par le réseau sous-jacent. A haute température, des microbulles de vapeur apparaissent dans le fluide.

Calcul par *umbrella sampling*

La troisième méthode employée est analogue à celle présentée section III.2.2 pour la détermination des pressions de liquide et de vapeur. A la saturation, le Grand Potentiel d'une bulle de vapeur dans le liquide est donné par la loi $\Delta\Omega = 4\pi\gamma_{LV}R^2$ linéaire en fonction de la surface de la bulle, de pente égale à la tension de surface.

Les configurations obtenues sont représentées figure III.9 à différentes températures. Pour des températures trop basses $T/T_c = 0.2$, la forme de la bulle de vapeur est imposée par le réseau sous-jacent. Ceci exprime très bien la dépendance de la tension de surface en fonction de la direction. Les faces de la bulle sont principalement orientées dans les directions $[110]$ du réseau dont l'énergie de surface est inférieure à celle dans les directions $[100]$ (*c.f.* figure III.7).

A la température $T/T_c = 0.6$, la phase vapeur se répartit en une grosse bulle et une multitude de petits germes. Le choix du paramètre d'ordre Ψ n'est alors pas optimal. S'il définit toujours un chemin continue entre les états liquide et vapeur, il ne permet plus de calculer le volume de la bulle de vapeur nucléée. Les distributions de probabilités $P(\Psi)$ et $P(V)$ diffèrent d'autant plus que la température est élevée et l'ajustement de la loi macroscopique est entaché d'erreurs. Une définition plus propre consisterait à choisir le volume comme paramètre d'ordre. Cela implique une procédure numérique de détermination du volume de la bulle tout au long des simulations Monte Carlo extrêmement coûteuse en temps de calcul. On se contentera de notre estimation approximative.

A la température $T/T_c = 0.4$, la méthode ne souffre d'aucune ambiguïté. La phase vapeur se retrouve dans une unique bulle sphérique dont le volume, le rayon et la surface sont déduits du paramètre d'ordre via le nombre de site par maille (*c.f.* section III.2.2). Cette température correspond assez bien aux conditions expérimentales pour les cycles sur les matériaux MCM 41 : $T = 300^\circ K, T_c = 675^\circ K$.

Les valeurs obtenues sont comparées aux estimations mécaniques figure III.8. Elles corres-

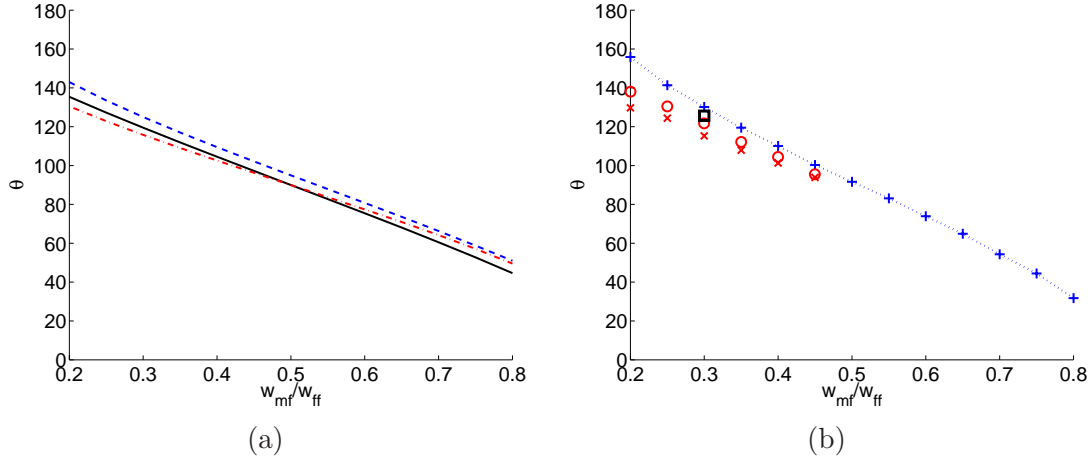


FIG. III.10: Estimation de l'angle de contact à $T/T_c = 0.4$ en fonction du paramètre de mouillabilité w_{mf}/w_{ff} en champ moyen (a) et en présence de fluctuations thermiques (b). Légendes identiques aux figures III.7 et III.8. \circ (resp. \times) : estimation umbrella sampling dans la direction [100] (resp. [110]). \square estimation umbrella sampling moyennée.

pondent à une valeur moyenne (pondérée) de la tension de surface dans toutes les directions du réseau, particulièrement pertinente pour l'étude des phénomènes de nucléation hétérogène.

III.3.2 Angle de contact

Le second paramètre de la description classique des mécanismes de nucléation hétérogène est l'angle de contact θ . Son expression donnée par la loi d'Young I.3 nécessite le calcul des tensions de surfaces solide-liquide γ_{SL} et solide-vapeur γ_{SV} . Comme précédemment, il dépend de la direction des interfaces dans le réseau c.c.. Chacune des trois techniques présentées ci-dessus a été employée.

Les résultats donnés figure III.10 montrent une dépendance relativement faible de l'angle de contact avec la direction de l'interface. Excepté l'estimation par calcul mécanique, on obtient pour $\frac{w_{mf}}{w_{ff}} = 0.5$ un angle de contact de 90° . Il se déduit théoriquement de la symétrie de l'hamiltonien III.5 dans la transformation $\frac{w_{mf}}{w_{ff}} \rightarrow 1 - \frac{w_{mf}}{w_{ff}}$ [72]) :

$$\rho_i\left(\frac{wmf}{wff}, \mu, T\right) + \rho_i\left(1 - \frac{wmf}{wff}, -\mu - zw_{ff}, T\right) = \eta_i \quad (\text{III.32})$$

pour une configuration triple solide-liquide-vapeur

En présence de fluctuations thermiques, la méthode d'*umbrella sampling* peut encore être appliquée au grossissement d'une bulle sur une surface solide. D'un point de vue macroscopique, une bulle de rayon R sur une surface solide possède les paramètres géométriques suivants (*c.f.* figure III.11) :

$$\begin{aligned} A_{SL} &= \pi R^2 \sin^2(\pi - \theta) \\ A_{LV} &= 4\pi R^2 \left(\frac{1 + \cos(\pi - \theta)}{2} \right) \end{aligned}$$



FIG. III.11: Simulation d'une bulle sur un plan dans la direction $[100]$ ($w_{mf}/w_{ff} = 0.3$, $T/T_c = 0.4$, 1500 sites de liquides. Comparaison avec une bulle macroscopique formant un angle de contact de 120° . $\kappa = 0.02$.

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{2 + 3 \cos(\pi - \theta) - \cos^3(\pi - \theta)}{4}$$

Le Grand Potentiel $\Delta\Omega$ s'écrit

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &= (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})A_{SL} + \gamma_{LV}A_{LV} \\ &= 4\pi R^2 \gamma_{LV} \frac{2 + 3 \cos(\pi - \theta) - \cos^3(\pi - \theta)}{4} \\ &= 4\pi \gamma_{LV} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{2 + 3 \cos(\pi - \theta) - \cos^3(\pi - \theta)}{4}\right)^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}} \end{aligned}$$

La pente de la loi linéaire $\Delta\Omega \propto V^{\frac{2}{3}}$ (*c.f.* figure III.12) donne par identification l'angle de contact à partir de la valeur de la tension de surface liquide-vapeur déterminée par la même méthode.

Cette estimation dépend encore de la direction de l'interface, puisqu'aucune moyenne n'est effectuée sur l'orientation de la surface solide. Les résultats dans les directions $[100]$ et $[110]$ sont présentés figure III.10 et comparés à l'estimation mécanique. Comme dans l'approximation champ moyen, l'angle de contact n'est que faiblement fonction de la direction. La différence est due à la modification du nombre de plus proches voisins solides pour un site de liquide proche de l'interface (4 dans la direction $[100]$ et 2 dans la direction $[110]$).

Une dernière estimation peut être envisagée. Dans un pore cylindrique $w_{mf}/w_{ff} = 0.3$, dans les conditions de coexistence du fluide ($T/T_c = 0.4$, $\mu = -4.0$), on met en place une méthode d'*umbrella sampling* sur une configuration {50% liquide, 50% vapeur} avec 2 interfaces liquide-vapeur en forme de calottes sphériques. A une variation de volume de la phase vapeur (*i.e.* du paramètre d'ordre Ψ) δV est associé un déplacement relatif des calottes sphériques $\delta l = \delta V/\pi R^2$ et une variation des surfaces solide-liquide et solide-vapeur $\delta A = \pm \delta l \times 2\pi R$. La variation d'énergie associée $\delta\Omega = -\delta V \frac{2}{R} \gamma_{LV} \cos(\pi - \theta)$ (*c.f.* figure III.14) permet d'estimer un angle de contact de contact moyen indépendant de la direction du plan par rapport au réseau c.c.. La moyenne sur 5 pores de rayons différents vaut 125.6° . L'écart maximal est de 2° .

Les angles de contact obtenus par *umbrella sampling* dans une configuration de type bulle sont légèrement inférieurs à l'estimation donné par un calcul mécanique sur une seule interface plane. La présence d'une tension de ligne, non prise en compte dans la configuration à 3 phases

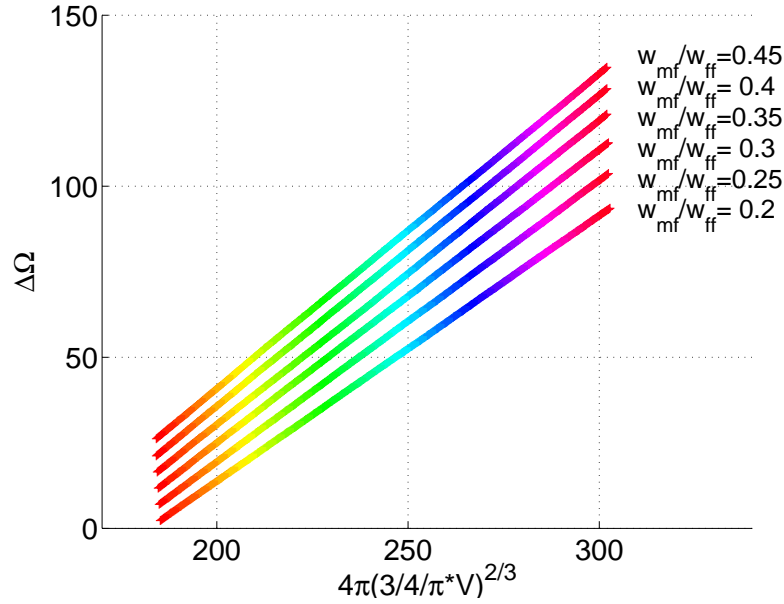


FIG. III.12: *Grand Potentiel d'une bulle sur une paroi solide dans la direction [100] en fonction de l'hydrophobie w_{mf}/w_{ff} à $T/T_c = 0.4$. $\gamma_{LV} = 0.93515$. $\mu/w_{ff} = -4.0$. $\kappa = 0.01$. De haut en bas $w_{mf}/w_{ff} = 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45$. L'angle de contact est déduit de la pente de la loi linéaire.*

peut expliquer cet écart. L'approximation est justifiée par une bonne linéarité figure III.12. Elle signifie que les termes de surfaces sont prépondérants devant le terme de ligne et est confirmée par une estimation macroscopique. Pour la goutte partiellement mouillante dont il est question en évaporation capillaire, la proportion ligne/surface est fortement accrue et le terme de ligne joue un rôle crucial.

III.3.3 Bilan

Un effort particulier a été effectué pour caractériser les propriétés volumiques et surfaciques du fluide. En champ moyen, deux estimations ont été obtenues suivant la direction de l'interface : ($\gamma_{LV}/w_{ff} = 1.22$, $\theta = 116^\circ$) dans la direction [100] et ($\gamma_{LV}/w_{ff} = 1.33$, $\theta = 119.5^\circ$) dans la direction [110]. En présence de fluctuations thermiques à $T/T_c = 0.4$, la tension de surface et l'angle de contact retenus sont $\gamma_{LV}/w_{ff} = 0.93515$ et 125.6° . Ils correspondent à des estimations moyennées dans toutes les directions du réseau particulièrement pertinentes pour étudier l'équilibre et la nucléation d'un fluide dans un pore cylindrique par *umbrella sampling*.

III.4 Equilibre dans un pore cylindrique

L'équilibre thermodynamique dans un pore de rayon R est exprimé par la loi de Laplace-Washburn II.2. Elle traduit l'équilibre mécanique de l'interface liquide-vapeur en forme de calotte

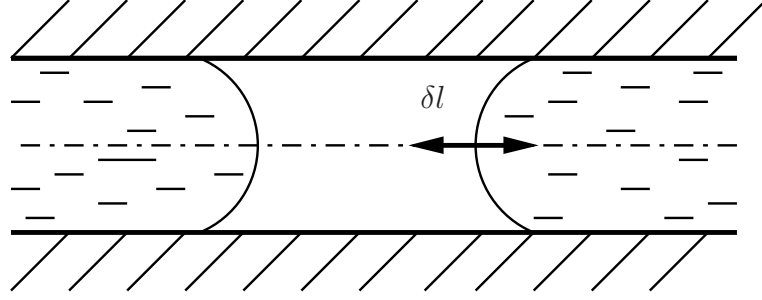
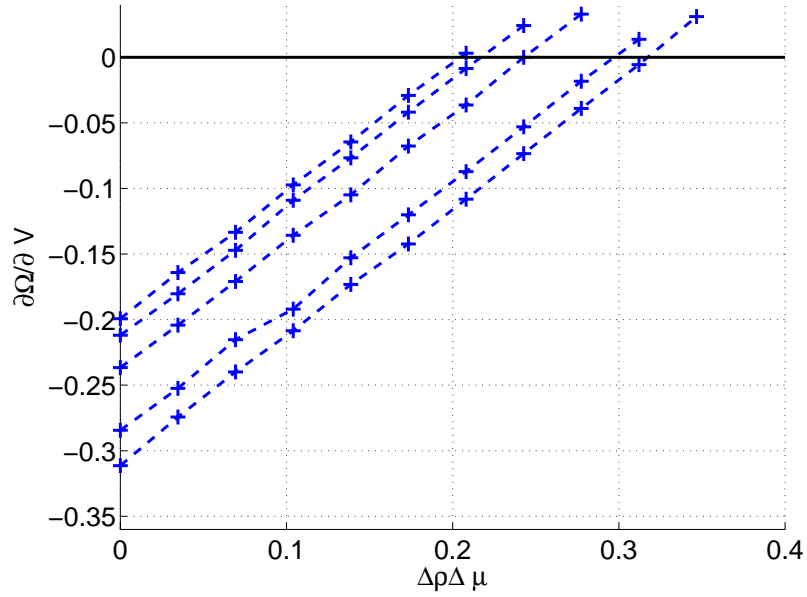


FIG. III.13: Configuration microscopique {50% liquide, 50% vapeur} avec 2 interfaces liquide-vapeur.


 FIG. III.14: Pente $\partial\Omega/\partial V$ en fonction de la différence de pression $\rho_L\Delta\mu$ pour une configuration {50% liquide, 50% vapeur} (voir figure III.17) avec 2 interfaces liquide-vapeur sous forme de calotte sphérique.

sphérique. Hors d'équilibre, un déplacement δl de l'interface entraîne une variation d'énergie

$$\frac{\delta\Omega}{\delta l\pi R^2} = (P_L - P_V - \frac{2}{R}\gamma_{LV} \cos(\pi - \theta)) \quad (\text{III.33})$$

proportionnelle à la différence de pression $P_L - P_V$. Pour une configuration microscopique {50% liquide, 50% vapeur} avec 2 interfaces liquide-vapeur (*c.f.* figure III.13), la pente $\partial\Omega/\partial V$ en fonction de la différence de pression $\rho_L\Delta\mu$ est déterminée par *umbrella sampling* (*c.f.* figure III.14). $\partial\Omega/\partial V = 0$ donne le potentiel chimique d'équilibre. Il peut être directement évalué dans l'approximation champ moyen par le calcul de Ω .

Les valeurs sont rapportées figure III.15 et comparées à la loi de Washburn pour les valeurs retenues ci-dessus. L'accord est très bon. En champ moyen, les valeurs dans la direction [100] donne une meilleure estimation de l'équilibre et semble plus proche des valeurs d'angle de contact et de tension surface moyennes sur les directions du réseau. En présence de fluctuations thermiques, les valeurs moyennées identifiées à la saturation μ_{sat} (densités, tension de surface et

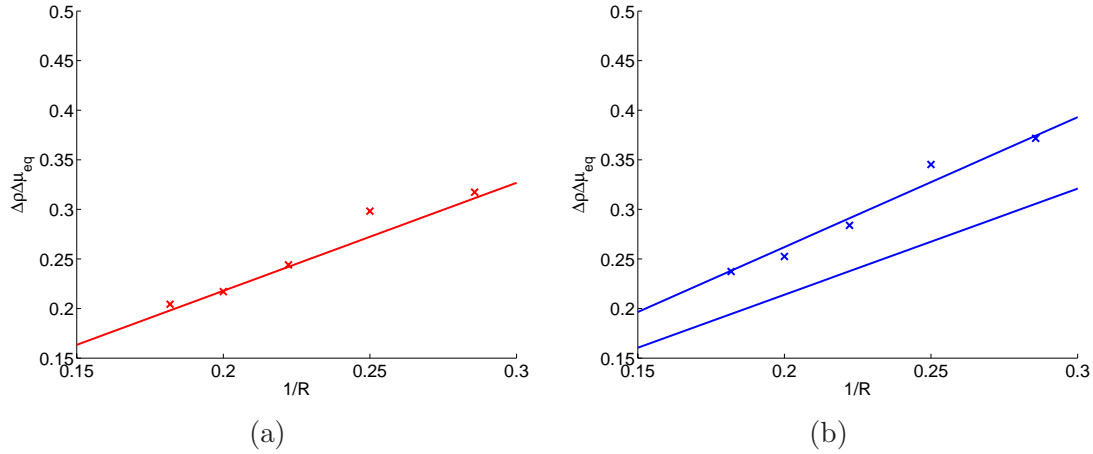


FIG. III.15: *Equilibres dans les pores cylindriques en présence de fluctuations thermiques (a) et en champ moyen (b) comparés à la loi de Washburn avec γ_{LV} et θ donnés dans le texte (section III.3.3).*

angle de contact) ne dépendent pas du potentiel chimique, tant que $\Delta\mu < 0.3$. Les écarts à la loi de Washburn sont seulement dûs à la description grossière de la géométrie cylindrique.

III.5 Chemins de nucléation

La méthode la plus simple [70] pour étudier les chemins de nucléation en évaporation capillaire consiste à laisser relaxer par fluctuations thermiques un système constitué de liquide dans un pore cylindrique selon la méthode Metropolis. Le temps moyen d'apparition du noyau de nucléation est proportionnel au facteur de Boltzmann. Testée dans notre configuration de pores cylindriques, cette méthode n'a pas donnée de résultats. Les barrières d'énergies correspondent à des temps de nucléation impossibles à atteindre en pratique. La méthode de Landau-Ginzburg a fournit de très bons résultats en deux dimensions [68], mais on s'attend aux mêmes difficultés pour un système tri-dimensionnel.

Nous avons utilisé la technique d'*umbrella sampling* précédemment présentée. Un exemple de distribution de probabilité des états est représentée figure III.16. La largeur de cette distribution quasi-gaussienne est directement liée à la valeur du paramètre de biais quadratique κ choisi suffisamment élevé pour éviter des transitions aléatoires (type metropolis) entre des états métastables de l'hamiltonien biaisé (équation III.9).

Des pores de rayons $R = 3.5$ à $R = 5.5$ ont été étudiés. Une étude sommaire de l'influence de la longueur a conclu à une valeur optimale de la longueur du pore, pour réduire le temps de calcul et s'affranchir des phénomènes de bord liés aux conditions aux limites périodiques, d'environ trois fois le diamètre. Les Grands Potentiels en fonction de Ψ à différents potentiels chimiques pour un fluide dans un pore de rayon 5.5 sont présentés figure III.17.

Partant de $\Psi = 0$, le Grand Potentiel décroît avec le paramètre d'ordre, jusqu'à une valeur de $\Psi_0 \simeq 100$ fonction du potentiel chimique. Des sites de fluide au voisinage de la paroi solide

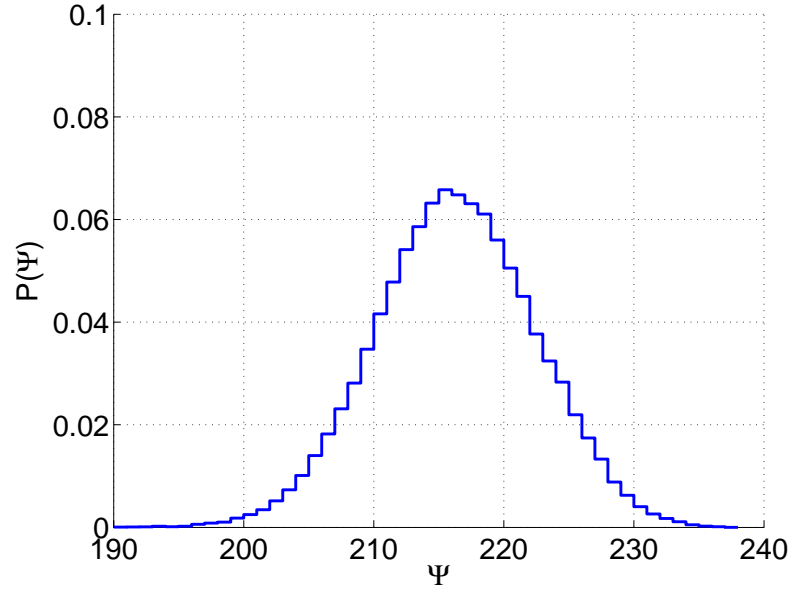


FIG. III.16: *Distribution de probabilité en fonction du paramètre d'ordre Ψ pour un fluide dans un pore cylindrique de rayon 5.5 et de longueur 30 à $\mu = -4.0$, $T/T_c = 0.4$ et $w_{mf}/w_{ff} = 0.3$. $\Psi_0 = 230$, $\kappa = 0.005$. La distribution est obtenue sur 2000 étapes Monte Carlo, après 1000 étapes d'équilibrage. La différence entre le paramètre d'ordre cible Ψ_0 et celui correspondant au maximum de probabilité est caractéristique d'un système dans un état hors d'équilibre.*

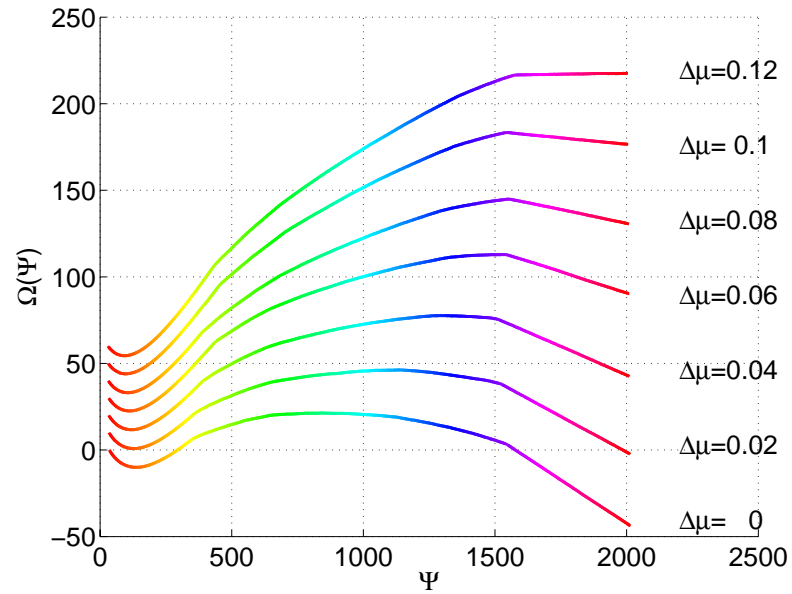


FIG. III.17: *Grand Potentiel en fonction de Ψ pour un pore cylindrique de rayon 5.5 et de longueur 30 (5640 sites de fluide). Equilibre à $\Delta\mu = 0.12$*

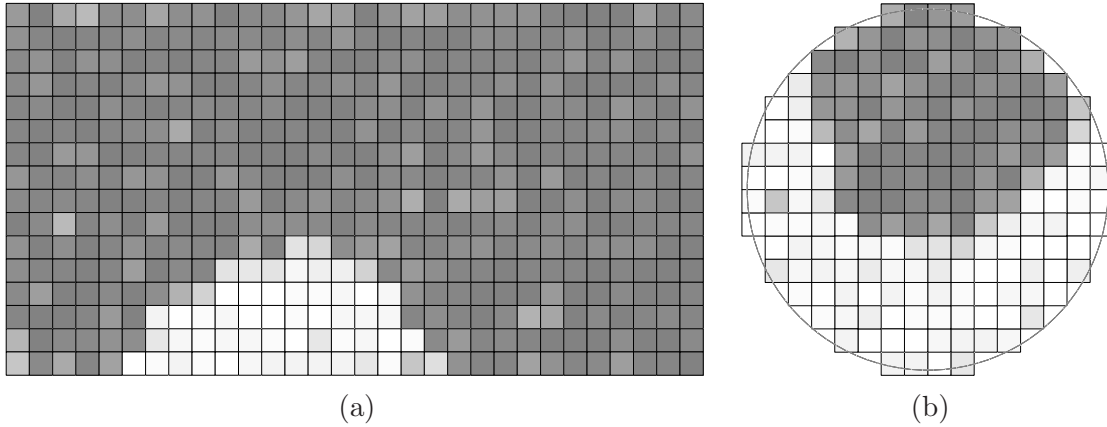


FIG. III.18: Coupes longitudinale (a) et transversale (b) dans un pore de rayon 5.5 et de longueur 30 à $\mu = -3.94$ et $\Psi_0 = 1535$. Les densités dans le pore sont représentés sur une échelle linéaire de couleur (0 en blanc, 1 en gris). Le noyau, en forme de selle de cheval, correspond à un profil de bulle sur la paroi mécaniquement instable. On notera au passage la faible largeur de l'interface liquide-vapeur.

hydrophobe sont en état vapeur et correspondent à des micro bulles sous-critiques qui, en grossissant, peuvent donner naissance à un noyau de nucléation. Cet état représente la référence pour la définition de la barrière d'énergie. Pour $\Psi > 1550$, le Grand Potentiel est une fonction linéaire décroissante. La phase vapeur prend la forme d'un cylindre de vapeur avec 2 interfaces liquide-vapeur en forme de calottes sphériques. Entre ces deux régimes, Ω croît (puis décroît pour les faibles valeur de potentiel chimique) jusqu'à une limite métastable. Le maximum atteint définit la barrière d'énergie.

Les noyaux de nucléation peuvent être comparés aux prévisions macroscopiques du chapitre II. Pour les faibles valeurs du potentiel chimiques (*i.e.* forts déséquilibres) le maximum atteint (à $\Psi = 700$ pour ($\mu = -4.0$, à $\Psi = 1100$ pour ($\mu = -3.98$)) correspond à une bulle en contact avec la paroi thermodynamiquement instable. Pour $\mu = -3.94$, le profil de la bulle pour $\Psi_0 \sim 1550$ est représenté figure III.18, identique au noyau de nucléation mécaniquement instable. Aucun profil de type bourrelet n'a pu être observé, même dans des conditions de potentiel chimique élevés où le terme volumique est fortement défavorable ($\mu = \mu_{eq}$ et même $\mu > \mu_{eq}$ que l'on peut simuler numériquement).

III.6 Barrière d'énergie

La dernière étape de la comparaison des résultats du modèle sur réseau avec les prévisions macroscopiques est la détermination des barrières d'énergie de nucléation. Le paramètre de métastabilité $\frac{\Delta\mu}{\Delta\mu_{eq}}$ s'identifie au rapport de différence de pression $\frac{P_L - P_V}{(P_L - P_V)_{eq}}$ lorsque de la pression de saturation P_{sat} est négligeable. En fonction du rayon de Kelvin, on obtient

$$\frac{\Delta\mu}{\Delta\mu_{eq}} = \frac{R}{2R_K \cos(\pi - \theta)} \quad (\text{III.34})$$

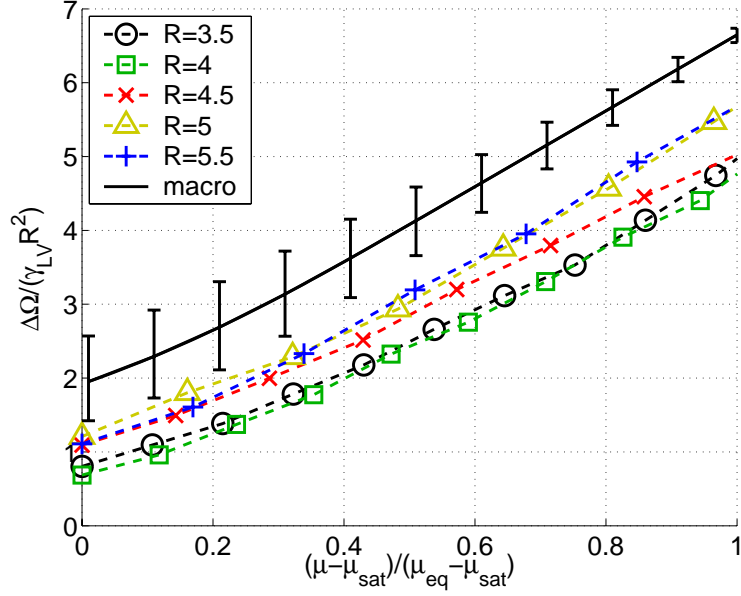


FIG. III.19: Barrière d'énergie réduite en fonction de $\frac{\mu-\mu_{\text{sat}}}{\mu_{\text{eq}}-\mu_{\text{sat}}}$ pour des différents rayons de pores. Comparaison avec les résultats macroscopiques d'une bulle asymétrique formant un angle de contact de 125° (trait plein). Les barres d'erreur indiquent une erreur de 5° sur l'angle de contact dans l'estimation macroscopique.

Figure III.19 est représentée la barrière d'énergie réduite $\Delta\Omega/\gamma_{LV}R^2$ en fonction de la métastabilité, pour des pores de rayons $R = 3.5$, $R = 4.0$, $R = 4.5$, $R = 5.0$ et $R = 5.5$. Elle est comparée à l'estimation donnée par le modèle macroscopique pour une bulle asymétrique faisant un angle de 125° avec la paroi. Son expression

$$\frac{\Delta\Omega}{\gamma_{LV}R^2} = \frac{R}{R_K} \tilde{V}_V + \tilde{A}_{LV} - \cos(\pi - \theta) \tilde{A}_{SV} \quad (\text{III.35})$$

est indépendante du rayon. Les courbes de simulations le sont. De plus, même un angle de contact de 130° (valeur maximale identifiée lors de la caractérisation du modèle) ne permet pas de corriger la surestimation du modèle macroscopique. L'accord assez bon au niveau des pentes suggère l'ajout d'un terme favorable en énergie dans l'expression macroscopique, dépendant de la taille du pore mais indépendant du déséquilibre $\frac{\Delta\mu}{\Delta\mu_{\text{eq}}}$.

L'introduction du terme de tension de ligne va dans ce sens. Son expression, ici $\frac{\lambda}{w_{ff}} L_{SLV}$ s'écrit sous la forme réduite $\lambda \tilde{L}_{SLV}/(\gamma_{LV}R)$ où $\tilde{L}_{SLV} = L_{SLV}/R$ est comme au chapitre précédent la longueur réduite de la ligne triple solide-liquide-vapeur du noyau de nucléation, quasiment indépendante du potentiel chimique. Une valeur de $\frac{\lambda}{w_{ff}} = -0.45/b$ permet une très bonne estimation macroscopique de la barrière d'énergie dans les simulations (*c.f.* figure III.20). Elle confirme la prédiction d'une valeur négative en rapport avec les résultats expérimentaux sur les MCM 41.

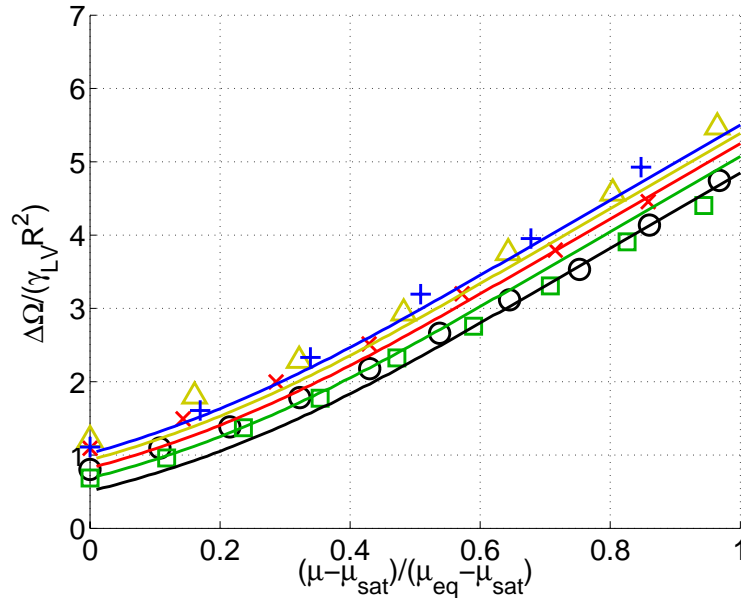


FIG. III.20: Barrières d'énergie réduites pour des pores cylindriques pour un angle de contact de 125° et une tension de ligne $\lambda = -0.45w_{ff}/b$ comparées aux résultats des simulations Monte Carlo. De bas en haut $R = 3.5$, $R = 4$, $R = 4.5$, $R = 5$ et $R = 5.5$. Voir figure III.19 pour la légende.

III.7 Conclusion

Un modèle de fluide sur réseau basé sur l'hamiltonien de modèle a été étudié. En présence de fluctuations thermiques, la technique d'*umbrella sampling* a permis d'identifier les paramètres thermodynamiques intensifs tels que les tensions de surfaces, angles de contact et différences de pressions entre les deux phases liquide et vapeur du fluide. Ces résultats ont été comparés aux prédictions de l'approximation champ moyen et à une méthode mécanique de déformation isochore du réseau pour le calcul des tensions de surface. L'influence de la direction des interfaces dans le réseau sous-jacent a été mise en évidence et un soin tout particulier a été pris pour obtenir des valeurs moyennées dans toutes les directions du réseau.

L'étude de l'équilibre et de l'évaporation capillaire par nucléation d'une phase vapeur ont été caractérisés. L'existence d'un terme de tension de ligne négatif, indépendant de la métastabilité et proportionnel au rayon du pore a été confirmée. L'ordre de grandeur de la tension de ligne obtenu $\lambda = -0.45w_{ff}/b$ est en bon accord avec les corrélations du modèle macroscopique sur les résultats expérimentaux.

III.8 Conclusion générale

Les phénomènes de condensation capillaire et d'intrusion-extrusion d'un liquide non mouillant dans des pores cylindriques sont les images macroscopiques des phénomènes thermodynamique d'équilibre, de spinodale et de nucléation à l'échelle nanométrique. Bien que la

description à cette échelle des interactions moléculaires soit extrêmement complexe, en raison des liaisons hydrogènes de l'eau par exemple, les modèles macroscopiques de pression de disjonction et de la capillarité permettent de qualifier et quantifier ces phénomènes, pourvu que le terme de tension de ligne soit pris en compte. D'un point de vue théorique, il correspond à la modification des interactions de dispersion entre les molécules au voisinage de la ligne triple du noyau de nucléation hétérogène.

Les résultats obtenus éclairent de manière nouvelle les courbes d'intrusion-extrusion d'eau dans des matériaux mésoporeux hydrophobes et orientent la conception des matériaux dans le cadre des applications pour les dispositifs mécaniques d'actionneurs et d'amortisseurs. Toutefois, la connaissance de la valeur de la tension de ligne et sa dépendance vis-à-vis de la température et de l'angle de contact est cruciale. Les résultats obtenus sur le modèle mésoscopique de fluide sur réseau donne une première confirmation. L'étude des dépendances s'avère cependant difficile en raison de la description grossière du fluide et de l'incertitude sur les paramètres thermodynamiques macroscopiques.

PARTIE II

COMPORTEMENT DYNAMIQUE

Chapitre IV

Méthodes expérimentales.

IV.1 Introduction Générale

Suite logique de l'étude en régime quasi-statique, cette deuxième partie est consacrée à la caractérisation du comportement des matériaux nanoporeux hydrophobes en régime dynamique. L'objectif est de construire des modèles de comportement réalistes et de préciser les domaines d'application technologiques.

Comme pour la première partie, une étude expérimentale est indispensable pour appréhender les phénomènes physiques mis en jeu dans les écoulements à l'échelle nanométrique. Ils relèvent du domaine très actuel de la nanofluidique. L'hydrodynamique et la capillarité jouent un rôle important mais restent mal caractérisées en raison du rapport surface-volume très élevé. D'un point de vue mécanique, il s'agit d'identifier les temps et fréquences caractéristiques ainsi que les niveaux de contraintes et de déformation associés. Ils régissent les conditions d'utilisation des matériaux et la conception des dispositifs industriels.

Cette seconde partie débute par une description des dispositifs et protocoles expérimentaux. Les résultats d'intrusion-extrusion en dynamique ont été obtenus sur les matériaux de type MCM41 et seront comparés à des modèles de comportement dérivés des lois d'équilibre thermodynamique et de nucléation identifiées en régime statique. Ils intègrent l'influence de la vitesse d'avancée du ménisque sur l'angle de contact et les conditions hydrodynamiques de glissement sur les parois solides. Une détermination expérimentale de cette longueur de glissement peut être obtenue par ailleurs en étudiant son influence sur la diffusion dans un fluide confiné. L'approche théorique associée sera présentée ici. Finalement, le cas concret de la suspension des moteurs d'avions de ligne sera étudié de manière analytique à partir d'un modèle simplifié du système aile-mât-moteur.

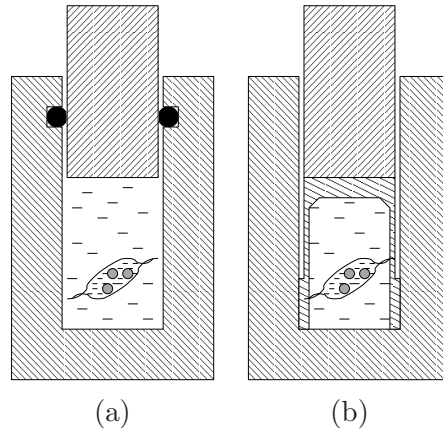


FIG. IV.1: Schéma de principe des dispositifs expérimentaux de caractérisation des systèmes nanoporeux hydrophobes. a) Configuration avec un joint torique. b) configuration de type membrane.

IV.2 Introduction

Le présent chapitre décrit les expériences d'intrusion-extrusion d'eau. Sur le fond, les mêmes méthodes ont été employées que dans le cas quasi-statique et l'occasion est donnée ici de les rappeler. Sur la forme, la préparation des échantillons a été simplifiée au gré de l'expérience acquise sur ces systèmes. Les essais en dynamique ont été effectués sur un vérin hydraulique pour des sollicitations cycliques basses fréquences et sur des dispositifs de types barres d'Hopkinson classiques et barres d'Hopkinson lentes pour des sollicitations de type choc. Pour chacun de ces dispositifs, la conception des cellules d'essais a été adaptée afin de satisfaire les exigences d'étanchéité dynamique.

A faibles vitesses, la loi pression-volume est directement mesurée à l'aide de capteurs de déplacement et de pression. En dynamique rapide, elle s'obtient par l'analyse des ondes se propageant dans les barres. Les méthodes utilisées pour les barres classiques et les barres lentes seront présentées.

IV.3 Dispositifs expérimentaux

La loi de comportement pression-volume d'eau intrudée des matériaux nanoporeux hydrophobes s'obtient à l'aide d'un dispositif de type chambre de compression (*c.f.* figure IV.1). Le système (eau + matrice poreuse) est isolé dans une enveloppe déformable (ensachage) et placé dans la chambre. Celle-ci est complétée d'un fluide (eau ou huile) assurant la transmission hydrostatique de la pression.

Le déplacement de la tige entraîne une variation du volume de la chambre. A l'avancée, pour des pressions inférieures à la pression d'intrusion dans les pores, celui-ci s'accompagne d'une augmentation de la pression dans la chambre du fait de la compressibilité des fluides. Lorsque la pression d'intrusion dans les pores est atteinte, le déplacement de la tige sert à remplir les

pores, et ce jusqu'à la saturation des porosités. On retrouve alors de nouveau une augmentation de pression suivant la loi de compressibilité du fluide. Au recul, la pression diminue jusqu'à la pression d'extrusion, puis la vidange des pores avant la décompression du fluide jusqu'à la pression atmosphérique. La soustraction de cette loi de compressibilité à la courbe de réponse mesurée fournit la caractéristique du matériau telle que présentée dans la première partie.

IV.3.1 Conception des prototypes d'essais

La principale difficulté rencontrée dans la mise en oeuvre des essais dynamique a été la réalisation d'une chambre de compression étanche à 1000 bars pour des conditions de sollicitations dynamiques correspondant à une vitesse d'avancée de la tige de 1 à 10 m/s . Cette démarche de conception a été motivée par la nécessité de développer des dispositifs adaptés aux systèmes de sollicitations et celle de maîtriser la technologie en prévision des applications industrielles à venir.

Pour réaliser une chambre de compression, plusieurs voies d'étude sont possibles. La plus simple est de constituer un système de type tige-cylindre (*c.f.* figure IV.1-a) ou piston-cylindre. Un joint installé sur la partie fixe (pour un système cylindre-tige) ou sur la partie mobile (système cylindre-piston) assure par frottement l'étanchéité du système. C'est le principe du dispositif de caractérisation en quasi-statique qui allie très bonne étanchéité et faible frottement. Il n'a malheureusement pas été possible d'en obtenir les caractéristiques auprès de la société Jarret conceptrice du système. D'un point de vue technologique, il est indispensable d'assurer un bon état de surface de la surface de frottement du joint, sans quoi les micro-rayures deviennent de véritables canaux de fuites à hautes pressions. Bien que plus difficile à réaliser dans son ensemble, la solution cylindre-tige est donc préférée pour sa facilité à obtenir une surface de la tige rectifiée, ainsi qu'un bon ajustement entre la tige en mouvement et la pièce du cylindre fixe. Dans le cadre de la campagne d'essais de validation, c'est celle que nous avons retenue.

Une seconde solution est envisageable. Elle est basée sur une idée très simple de découpler les problèmes de dynamique et d'étanchéité. Le système liquide hydrostatique+sachet est installé dans une membrane polymère (*c.f.* figure IV.1-b) fixée de manière étanche sur le fond de la cellule d'essais (collage ou pince mécanique). Le déplacement de la tige est accompagné par une déformation de la membrane et la pression hydrostatique est reprise sur les parois de la chambre de compression : la membrane n'assure que la fonction d'étanchéité dynamique. Cette solution en phase de réalisation s'avère tout à fait encourageante pour de futures applications industrielles.

Les prototypes d'essais ont été dimensionnés pour résister à des pressions de fluides de l'ordre de 200 MPa. Cette valeur est largement supérieure aux pressions d'intrusion des matériaux testés, mais elle intègre un facteur de sécurité indispensable en sollicitations dynamiques. Dans ces conditions, un acier inoxydable à haute limite élastique a été choisi pour la réalisation de la cellule. Il s'agit de la nuance APX4 référencée chez Aubert & Duval. Son comportement élastique jusqu'à 1000 Mpa et sa caractéristique plastique particulière (rigidification et grandes déformations avant rupture) le rendent particulièrement intéressant pour les applications hautes

pressions. En contrepartie, il est extrêmement difficile à usiner et grippe extrêmement facilement lors du montage. Les pièces annexes des dispositifs ont donc été réalisées avec une autre nuance d'acier inoxydable.

Le prototype est constitué d'un corps monobloc qui accueille la chambre de compression et la gorge d'installation du système d'étanchéité. Un bouchon vient refermer la gorge et assure le guidage de la tige dans le système. Aucune vis de purge comme sur le dispositif quasi-statique n'a été prévue mais son utilité est relativement limitée. En effet, quelsoit les précautions prises, de l'air restera inévitablement dans la chambre, sans que les conséquences sur les caractérisations dynamiques soient importantes.

Plusieurs types de joints ont été testés. Il s'agit de joints chevrons, composites, à lèvres,... Aucun d'entre eux ne s'est révélé véritablement efficace et la solution retenue consiste en un ensemble joint torique avec 2, 1 ou sans bagues anti-extrusion. Cette solution des plus classiques, bien qu'employée en dehors de ses spécifications techniques, s'est avérée extrêmement fiable dès que l'état de surface de la tige est suffisamment bon.

Au final, la masse du prototype est de quelques kilogrammes mais pourrait être facilement ramenée à 1 kg. Quoi qu'il en soit ; le taux de dissipation par unité de masse du système total est bien moins intéressant que tel qu'il avait été annoncé (10 à 100 J par gramme de matériau poreux). Des valeurs raisonnables oscillent plutôt autour de 0,1 J/gr .

IV.3.2 Ensachage

La procédure d'ensachage développée par B. Lefevre [10] consiste à isoler le système solide nanoporeux-eau liquide-vapeur d'eau dans une enveloppe souple déformable. Cette dernière a été fournie par la société Soplaril. Il s'agit d'un film polymère bi-couche PA/PE d'épaisseur 200 μm thermosoudable. Une préforme du sachet est réalisée et le matériau y est introduit et dégazé. On complète le sachet avec de l'eau distillée dégazée avant de le serrer par thermosoudure.

L'isolation du système présente de nombreux avantages. D'un point de vue technologique d'abord, on peut utiliser une huile minérale comme fluide transmetteur de pression. L'étanchéité au niveau des joints toriques est alors mieux garantie. Du point de vue expérimental, elle permet de stocker définitivement les échantillons et de renouveler les essais à tout moment.

Toutefois, celle-ci est relativement délicate à mettre en oeuvre, surtout pour des sachets à taille réduite comme ceux utilisés dans les prototypes dynamiques. Elle n'est pas optimale non plus. Le film polymère présente une certaine porosité qui laisse passer de l'air au bout de quelques semaines. Il ne semble également pas très stable dans l'eau puisque les propriétés de thermosoudage changent après quelques jours. Par expérience, tout ceci ne modifie pas les résultats de caractérisation. Des intrusions, effectuées à plusieurs semaines d'intervalles et en isolant le matériau dans une cartouche avec des filtres inox [10], n'ont pas mis en évidence des modifications significatives des paliers d'intrusion-extrusion.

Dans ces conditions, nous avons réalisé l'ensachage sans attention particulière pour le

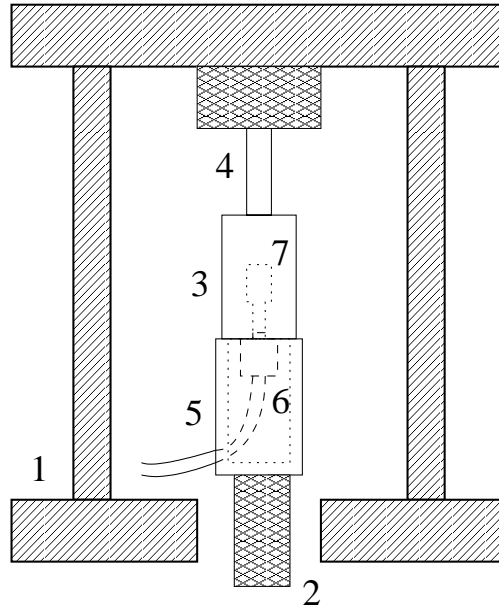


FIG. IV.2: Schéma du dispositif de caractérisation en dynamique lente. Entre le châssis de contre-réaction (1) et le vérin (2) est placée la cellule d'essais (3+4) sur un support (5) évidé en son centre. Il accueille le capteur de pression (7) fixé sur le fond du corps de la cellule et en contact avec la chambre de compression (6).

dégazage. De l'eau distillée a été utilisée pour éviter une défonctionnalisation des matériaux par des impuretés. Mécaniquement parlant, concevoir un système fonctionnant dans des conditions idéales (eau+matériau dégazés) tout au long de sa durée de vie de plusieurs années est parfaitement utopique et le système ainsi constitué se rapproche de l'état de fonctionnement attendu dans les applications, à savoir un matériau poreux dans un liquide relativement propre et avec air dissout.

IV.3.3 Systèmes de sollicitation dynamique

Dynamique lente

Pour des faibles vitesses de sollicitation ($< 0.1 \text{ m/s}$), les essais ont été réalisés sur la plateforme hydraulique SCHENCK disponible au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes. Elle permet la mesure combinée du déplacement et de la force sur la tige. Un capteur de pression a été ajouté (*c.f.* schéma IV.2). L'asservissement a été effectué en déplacement.

Dynamique rapide

A grande vitesse de déformation ($> 1 \text{ m/s}$), le système d'asservissement n'est plus capable de suivre la consigne imposée. Les rapports signaux sur bruits des capteurs de force et de déplacement sont importants et la mesure peu fiable en raison de la bande passante limitée

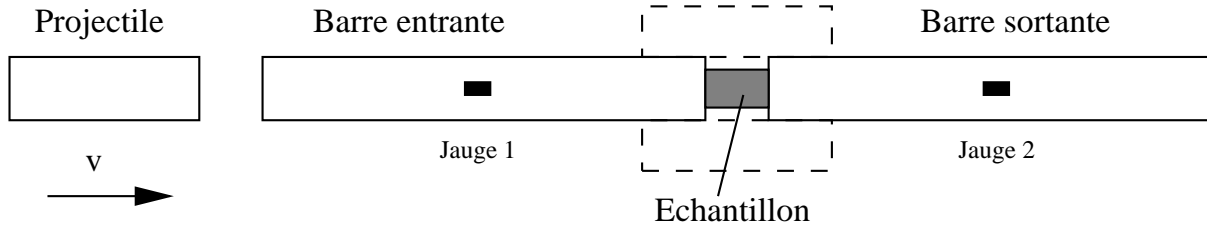


FIG. IV.3: Schéma de montage d'un système de barres d'Hopkinson. L'échantillon est placée entre 2 barres instrumentées pour mesurer les ondes de compression initialement créées par l'impact d'un projectile, réfléchies et transmises. La cellule de test spécialement développée pour des échantillons fluides est représentée en pointillés.

des capteurs. D'autre part, l'hypothèse de quasi-stationnarité n'est plus valable à cause de la propagation d'ondes élastiques dans l'ensemble de la structure.

Les ondes élastiques se propagent dans les matériaux à des vitesses de l'ordre de plusieurs kilomètres par seconde. Lorsque les temps significatifs de l'essai ne sont plus assez grands devant le temps de propagation des ondes entre l'échantillon et le capteur, l'hypothèse d'équilibre dans toute la machine n'est plus satisfaite. Pour améliorer la qualité de la mesure, une solution consiste à tenir compte explicitement des phénomènes de propagation. Elle conduit naturellement au système des barres d'Hopkinson.

Le système tel que représenté schématiquement figure IV.3 a initialement été développé par Hopkinson [85] et Kolsky [86]. L'échantillon est placé entre 2 longues barres identiques. Chacune est instrumentée de jauges de déformation au milieu. Un projectile est lancé sur la barre entrante. Cette sollicitation est transmise dans la barre sous la forme d'une onde de compression propagative et mesurée au niveau de la jauge. Arrivée à l'interface barre-échantillon, une partie de cette onde est réfléchie, l'autre est transmise à l'échantillon et induit une onde dans la barre sortante. Chacune est mesurée à leur passage au niveau des jauges.

L'étude des ondes donne accès aux forces et déplacement en bout de barres et par déduction à la loi contrainte-déformation de l'échantillon. En variant la vitesse initiale du projectile, on obtient la caractéristique dynamique. Pour notre application, ce dispositif ne permet d'avoir accès qu'au comportement en compression : il sera impossible d'étudier la dynamique rapide de l'extrusion. La cellule d'essais spécialement développée pour des échantillons fluides prévoit le passage de deux barres choisies en acier inoxydable rectifiées pour une bonne étanchéité (*c.f.* annexe A.3). Elle ouvre la voie à des tests dynamique en compression hydrostatique sur des métaux ou polymères et des perspectives intéressantes en matière de caractérisation dynamique des tôles.

IV.4 Technique des barres d'Hopkinson

Bien que relativement ancienne dans son principe, la technique des barres d'Hopkinson ne s'est réellement développée que dans les trentes dernières années. Aussi est-il utile ici de rappeler

la technique d'obtention de la loi contrainte-déformation à partir de la mesure des ondes dans les barres [87].

Le dépouillement de base est fondé sur deux hypothèses simplificatrices : le caractère unidimensionnel des ondes et l'homogénéité des forces et des déformations dans l'échantillon. La théorie de la propagation unidimensionnelle est justifiée pour des diamètres de barres petits devant la longueur d'onde des ondes. Elle est une version intégrée de la solution du problème tridimensionnel de propagation dans des barres [88, 89]. La relation entre déformations, contraintes et vitesses permet de calculer la loi force-déplacement sur les faces de l'échantillon puis au comportement moyen à partir de l'hypothèse d'homogénéité.

L'équation de la dynamique pour une barre élastique mince de module d'Young E , de densité ρ s'écrit :

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = E \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (\text{IV.1})$$

où u est le déplacement dans la direction \vec{z} selon l'axe de la barre. La solution s'écrit comme la somme d'une onde aller (incidente) et d'une onde retour (réfléchie) de vitesse $c = \sqrt{E/\rho}$:

$$u(z, t) = f(ct - z) + g(ct + z) \quad (\text{IV.2})$$

En posant pour la barre entrante (e) et sortante (s)

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ei}(ct - z) &= -f'_e(ct - z) \\ \varepsilon_{er}(ct - z) &= g'_e(ct + z) \\ \varepsilon_{si}(ct - z) &= -f'_s(ct - z) \\ \varepsilon_{sr}(ct - z) &= g'_s(ct + z) \end{aligned} \quad (\text{IV.3})$$

les déformations associées $\varepsilon(z, t) = \partial u(z, t) / \partial z$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} \varepsilon_e(z, t) &= \varepsilon_{ei}(z, t) + \varepsilon_{er}(z, t) \\ \varepsilon_s(z, t) &= \varepsilon_{si}(z, t) + \varepsilon_{sr}(z, t) \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$

Elles sont reliées aux contraintes et vitesses particulières par les relations :

$$\begin{aligned} \sigma(z, t) &= E(\varepsilon_i(z, t) + \varepsilon_r(z, t)) \\ v(z, t) &= -c(\varepsilon_i(z, t) - \varepsilon_r(z, t)) \end{aligned} \quad (\text{IV.5})$$

De manière assez simple, on voit que la connaissance des ondes incidentes et réfléchies dans la barres donne directement accès à l'ensemble des grandeurs mécaniques en tout point des barres et en particulier au niveau de l'échantillon. La principale difficulté est de mesurer séparément ces deux ondes.

IV.4.1 Barres d'Hopkinson classiques

Dans le système de barres d'Hopkinson classiques, la solution retenue pour séparer les ondes est de n'étudier qu'un seul aller-retour de l'onde de compression dans la barre entrante et un aller dans la barre sortante avec un chargement assez court en temps.

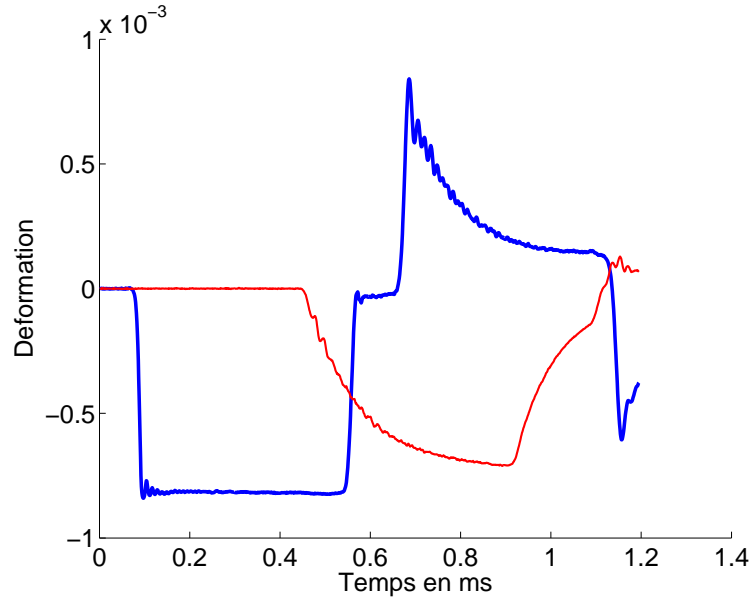


FIG. IV.4: Déformations au cours du temps mesurées au niveau des jauges de la barre entrante (trait gras) et de la barre sortante (trait fin) pour un essai de compression d'eau. La vitesse de l'impacteur est 8.77 m/s et la vitesse des ondes dans les barres de 5180 m/s (barres en acier $\phi = 20\text{mm}$). On identifie l'onde de compression incidente en créneau (négative) et l'onde réfléchiée sur la jauge de la barre entrante.

Le chargement imposé sur la face d'impact de la barre entrante (longueur L) par le projectile de longueur L_p lancé à la vitesse V_0 peut être modélisé par une impulsion carrée de pression sous la forme

$$\sigma(-L, t) = \frac{V_0}{c} E (H(t) - H(t - \tau_0)) \quad (\text{IV.6})$$

en notant $H(t)$ la fonction de Heaviside. La durée de cette impulsion donnée par

$$\tau_0 = \frac{2L_p}{c} \quad (\text{IV.7})$$

correspond au temps d'un aller retour d'une onde dans le projectile de même matériau que les barres. Cette onde incidente est mesurée au passage de la jauge de déformation collée sur la barre entrante. Une partie est réfléchiée, l'autre transmise dans l'échantillon puis dans la barre sortante. Elles sont alors mesurées au passage des jauges de déformation. Si la durée de chargement est suffisamment courte, le passage de l'onde incidente est terminé avant que l'onde réfléchiée arrive sur la jauge (*c.f.* figure IV.4). En plaçant la jauge au milieu de la barre, la longueur de l'impacteur doit au maximum être égale à la moitié de la longueur de la barre.

Par transport des ondes (*c.f.* équation IV.3), on obtient la contrainte (*i.e.* force) et la vitesse (*i.e.* déplacement) sur les faces de chacune des barres en contact avec l'échantillon. En particulier, l'hypothèse d'équilibre dans l'échantillon peut être vérifiée à partir des deux mesures de forces (*c.f.* figure IV.5). La procédure de dépouillement standard est ainsi validée. Toutefois, la procédure de transport n'est pas aussi simple. La réalité tridimensionnelle nécessite de prendre en compte, dans le modèle unidimensionnel, une dispersion des ondes. Elle peut s'observer sur l'onde de chargement représentée figure IV.4 qui n'est pas tout à fait un créneau de pression

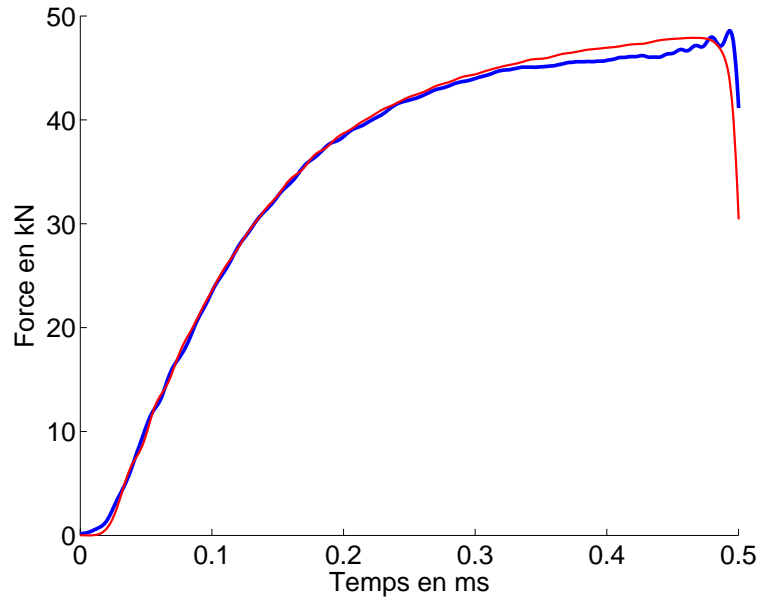


FIG. IV.5: *Equilibre des forces entre la face entrante et la face sortante d'un échantillon d'eau de 16 mm de longueur pour le test de compression à 8.77 m/s. L'homogénéité des contraintes est quasiment parfaite.*

et présente des oscillations à l'arrivée de l'onde. La dépendance de la vitesse de propagation en fonction de la fréquence donne les lois de transport dans les barres élastiques ou viscoélastiques [90, 91]. Le calage des ondes (translation dans l'espace des temps) est également délicat. Une technique de dépouillement fondée sur l'hypothèse du comportement initialement élastique de l'échantillon permet le plus souvent un calage précis. Pour un échantillon constitué de fluide et d'air, une vérification a posteriori de l'équilibre des forces est nécessaire.

D'un point de vue technologique, un test de compression à 7.09 m/s a permis de valider l'étanchéité de la cellule à ces vitesses jusqu'à des pressions de l'ordre de 100MPa (*c.f.* figure IV.6). La compression de l'échantillon débute en général par un plateau de pente nulle correspondant à la compression de l'air dans la cellule. Puis un régime linéaire s'établit. Il correspond à un comportement élastique de l'échantillon de module d'Young équivalent $E = 2.0 \times 10^9 Pa$. On peut comparer en première approximation ce module d'Young à la compressibilité de l'eau à pression atmosphérique $\chi = 4.2 \times 10^{-10} Pa^{-1}$ (*i.e.* $E = 2.4 \times 10^9 Pa$). Compte tenu du comportement global du système (air dissous dans l'eau, variation de la compressibilité en fonction de la pression...), cet accord est très bon. A des pressions supérieures à 120MPa, l'étanchéité du système n'est plus maîtrisée.

En raison de la longueur limitée de l'impacteur, la déformation totale de l'échantillon après passage de la première onde de chargement est limitée en fonction de la vitesse l'impacteur par

$$\varepsilon_{max} < \tau_0 \times V_0 \quad (IV.8)$$

Une valeur minimale de la vitesse est nécessaire pour obtenir 1 mm de déplacement nécessaire à la compression de l'eau et l'intrusion. D'autre part, la cellule d'essai du dispositif expérimental fixe une valeur maximale de la pression à 200MPa et par conséquent une vitesse d'impact à ne

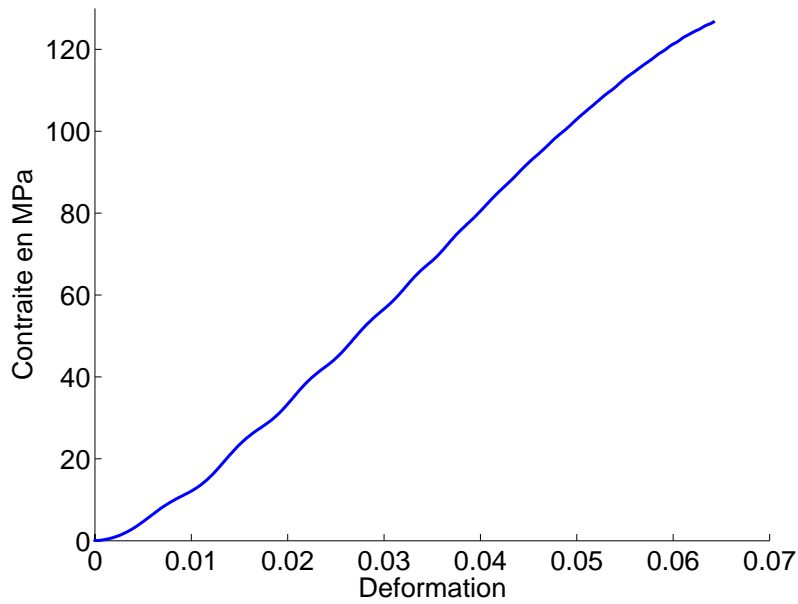


FIG. IV.6: Loi contrainte-déformation d'un échantillon d'eau de 20 mm de longueur pour une vitesse de sollicitation de 7.09 m/s. La pente du régime linéaire s'accorde bien avec le module d'Young de l'eau.

pas dépasser (équation IV.6). Dans ces conditions, la gamme de vitesse utile au Laboratoire de Mécanique de Solides de l'Ecole Polytechnique est [4 m/s,10 m/s].

IV.4.2 Barres d'Hopkinson lentes

Pour des vitesses d'impacteur plus faibles, la déformation engendrée par la première onde incidente n'est pas suffisante. Il est nécessaire d'étudier ce qu'il se passe pour des chargements plus long, lorsque l'onde incidente dure plus longtemps et que l'onde réfléchie s'inverse sur la surface d'impact de la barre pour revenir solliciter l'échantillon. La séparation des ondes aller et retour dans le domaine temporel n'est plus aisée. Le passage dans le domaine fréquentiel et l'ajout d'une mesure de déformation permet de résoudre ce problème : il s'agit d'une technique de déconvolution.

Approche théorique : déconvolution

En revenant au comportement dynamique d'une barre cylindrique, la déformation de la barre s'écrit dans l'espace de Fourier fréquentiel sous la forme :

$$\tilde{\varepsilon}(z, \omega) = A(\omega)e^{-i\xi(\omega)z} + B(\omega)e^{i\xi(\omega)z} \quad (\text{IV.9})$$

où $\xi(\omega) = \omega/c(\omega)$ est le nombre d'onde décrivant la dispersion. A partir de deux mesures de déformations en z_1 et z_2 , il est possible de séparer les ondes incidentes (aller) et réfléchies (retour)

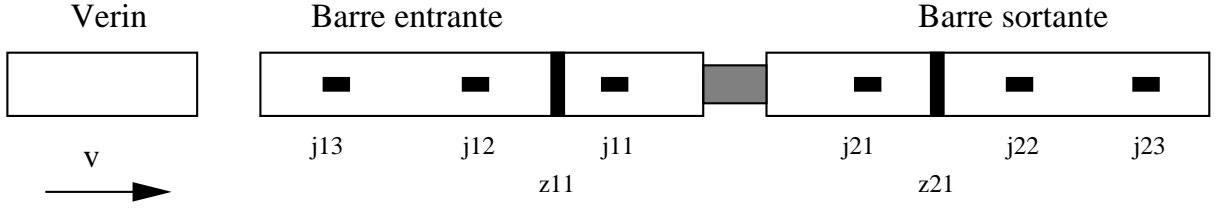


FIG. IV.7: *Système de barres d'Hopkinson lentes comprenant 3 mesures de déformation (jauges j_{11} j_{12} j_{13} et j_{21} j_{22} j_{23} et 1 mesure de vitesse par zimmer (z_{11} et z_{21}) sur chacune des barres.*

sous la forme :

$$\begin{aligned} A(\omega) &= \frac{\tilde{\varepsilon}(z_2, \omega)e^{i\xi(\omega)z_1} - \tilde{\varepsilon}(z_1, \omega)e^{i\xi(\omega)z_2}}{e^{-i\xi(\omega)\Delta} - e^{i\xi(\omega)\Delta}} \\ B(\omega) &= \frac{\tilde{\varepsilon}(z_1, \omega)e^{-i\xi(\omega)z_2} - \tilde{\varepsilon}(z_2, \omega)e^{-i\xi(\omega)z_1}}{e^{-i\xi(\omega)\Delta} - e^{i\xi(\omega)\Delta}} \end{aligned} \quad (\text{IV.10})$$

avec $\Delta = z_2 - z_1$. Cette séparation des ondes n'est valable que pour des fréquences n'annulant pas le dénominateur *i.e.* $e^{2i\xi(\omega)\Delta}$. Bacon [92] a proposé une résolution mixte fréquentielle-temporelle des équations IV.10 en calculant les valeurs de $A(\omega)$ et $B(\omega)$ lorsqu'elles sont définies et en les approchant par passage dans le domaine temporel pour les fréquences critiques. L'emploi d'une procédure itérative et de transformations de Fourier inverses rendent toutefois cette méthode approximative et coûteuse en temps de calcul.

Bussac *et al.* [93] ont récemment proposé une méthode de résolution basée sur une intégration des équations IV.10 dans le demi-plan complexe inférieur qui s'affranchit des approximations de la méthode de Bacon. En supposant l'analyticité de la fonction $\xi(\omega + i\eta)$ pour $\eta < 0$, l'intégration de la transformée de Fourier inverse ne dépend pas du chemin suivi et peut être effectuée sur une droite parallèle à l'axe réel ne contenant pas de racine du dénominateur (transformation de Laplace). Les ondes aller et retour dans la barres étant séparées, il est aisé de déterminer la contrainte, la déformation et la vitesse particulière à tout instant en tout point de la barre.

Mise en oeuvre expérimentale

D'un point de vue expérimental, les imperfections de mesure (bruits, incertitudes sur la position des jauges, dérives des capteurs,...) ne permettent pas une application directe de la méthode de déconvolution. La solution proposée par Othman [94] consiste à effectuer des mesures redondantes de vitesse et de déformation et à déterminer la solution par moindre carré. Elle a été appliquée avec succès aux barres élastiques et viscoélastiques. Le système actuellement en place au Laboratoire de Mécanique des Solides fonctionne avec 3 jauges de déformation et 1 capteur de vitesse sur chacune des barres (*c.f.* figure IV.7).

Un exemple de mesure de déformation sur la barre entrante est présenté figure IV.8. La mise en oeuvre de la méthode nécessite le choix du paramètre η de translation dans le demi-plan inférieur du plan complexe. Ce choix réside dans un compromis entre une valeur suffisamment élevée pour s'éloigner de la racine réelle du dénominateur de l'équation IV.10 et un facteur d'amortissement $e^{\eta t}$ des mesures de déformations assez faible. La valeur optimale de $1/\eta$ observée

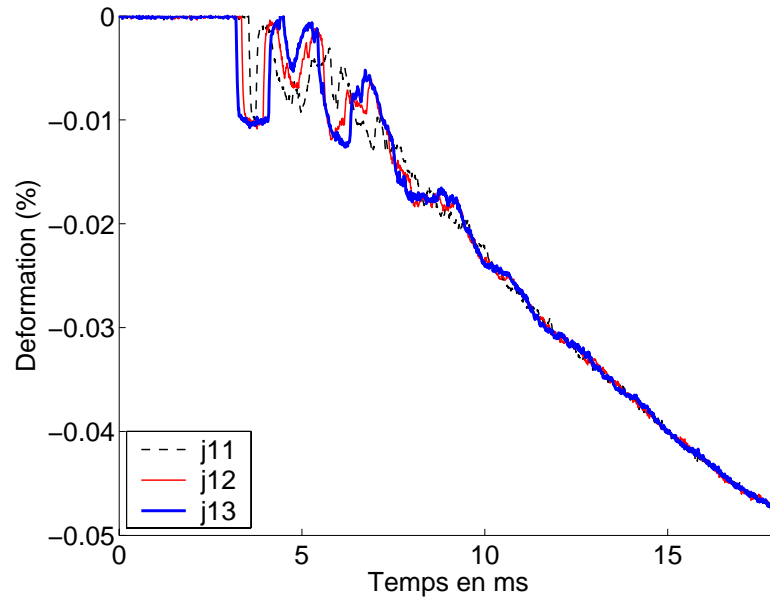


FIG. IV.8: Déformations au cours du temps mesurées au niveau des jauges de la barre entrante lors d'un essai de compression d'eau. Les arrivées successives de l'onde de compression initiale au niveau des jauges j_{13} , j_{12} et j_{11} sont clairement mises en évidence. Cette onde se réfléchit quasiment totalement sur la face de l'échantillon (compression de l'air). La déformation au niveau des jauges, somme de l'onde incidente et réfléchie, s'annule au passage de l'onde réfléchie.

expérimentalement pour la séparation des ondes dans les barres est d'environ 2 fois la durée totale T de l'essai ($e^{-\eta T} \simeq 0.6$).

L'efficacité de la procédure de déconvolution peut être évaluée à partir de l'analyse de l'équilibre des forces appliquées sur les 2 surfaces de l'échantillon (*c.f.* figure IV.9). Bien que l'équilibre puisse être jugé très bon, le chargement au cours du temps est assez éloigné de la rampe en déplacement et en force attendue, notamment aux premiers instants de la compression. Ces problèmes, persistants dans une configuration barre-barre (sans échantillon) ne semblent pas liés à notre échantillon. Ils viennent plutôt d'une défaillance du vérin hydraulique utilisé pour la sollicitation extérieure. De manière générale, la mise en oeuvre de ce vérin a été plutôt délicate et il ne nous a pas été possible d'attendre des vitesses de sollicitation supérieure à 1 m/s. La loi contrainte-déformation indiquée figure IV.10 confirme la bonne étanchéité de la cellule. Le module d'Young apparent $E = 1 \times 10^9 \text{ Pa}$ est assez proche de la valeur attendue $E = 2.4 \times 10^9 \text{ Pa}$.

IV.4.3 Type de chargement

Contrairement aux essais quasi-statiques qui peuvent être réalisés en déformation ou contrainte imposée, le système de barres d'Hopkinson classique impose à l'échantillon un couple déformation-contrainte donné par la vitesse de l'impacteur (équations IV.5). Expérimentalement, le chargement très proche d'une déformation imposée autorise une comparaison avec les résultats obtenus sur les barres lentes (vérin de chargement asservi en déplacement) et sur le système hy-

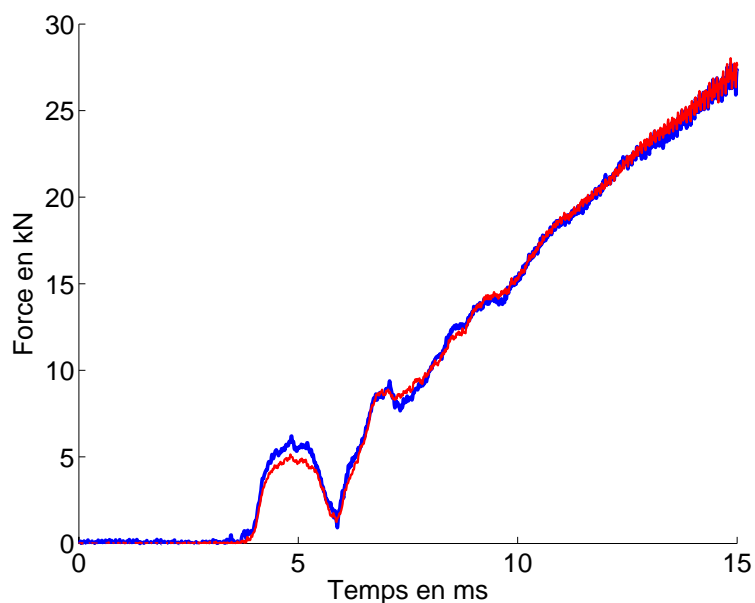


FIG. IV.9: *Equilibre des forces entre la face entrante et la face sortante d'un échantillon d'eau de 19 mm de longueur pour le test de compression sur le système de barres lentes. L'homogénéité des contraintes est quasiment parfaite. Le début de la compression se situe vers $t=4$ ms. La vitesse du vérin impacteur est mesurée à 0.3 m/s par déconvolution.*

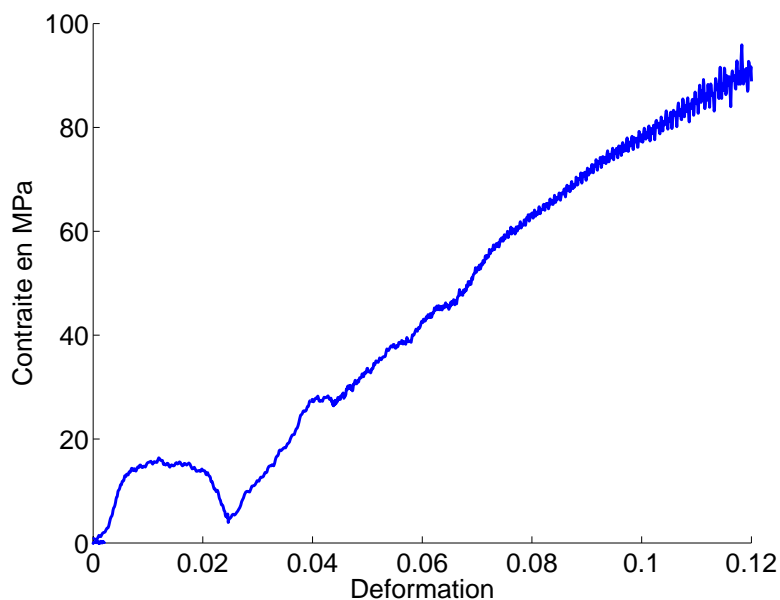


FIG. IV.10: *Loi contrainte-déformation d'un échantillon d'eau de 19 mm de longueur pour une vitesse de sollicitation de 0.3 m/s obtenue à partir de la méthode de déconvolution pour les barres d'Hopkinson lentes.*

draulique SCHENCK. C'est l'objet de la section qui suit.

IV.5 Caractérisation expérimentale

La caractérisation expérimentale de la dynamique de l'intrusion-extrusion d'eau dans les matériaux nanoporeux hydrophobes a un double objectif :

- Identifier la fréquence critique de fonctionnement d'un système amortisseur de vibrations conçu sur la technologie nanoporeuse
- Mettre en évidence une vitesse limite pour un amortisseur de chocs en relation avec les propriétés microscopiques des matériaux.

Une formulation plus pertinente du paramètre dynamique consiste à identifier le comportement du matériau en fonction du débit de fluide imposé par gramme de matériau Q . Elle permet de s'affranchir des caractéristiques du prototype d'essais. Son analogue microscopique est le débit imposé par pore q . Moyennant une hypothèse de pores de même longueur, le coefficient de proportionnalité est le nombre de pores par gramme. Il est constant pour un matériau donné mais peut varier d'un matériau à l'autre, rendant les comparaisons difficiles.

Les comportements à l'intrusion et à l'extrusion ont été étudiés de manière séparée afin de mettre en évidence les limitations physiques du système pour chaque branche du cycle d'hystérésis. Nous nous sommes contentés dans un premier temps d'une caractérisation qualitative. Dans chaque cas, un balayage sur plusieurs ordres de grandeur du débit a été effectué.

Les résultats obtenus restent relativement limités. A cela plusieurs raisons :

- Devant la faible quantité de matériaux disponibles et le nombre d'essais à réaliser, seuls les matériaux présentant une extrusion ont pu être caractérisés. Il s'agit des matériaux type MCM 41, des gels de silice type SHP et des matériaux zéolites [10].
- Le faible volume poreux des matériaux zéolites ne permet pas d'avoir un rapport signal sur bruit suffisant au cours des expériences (en plus des pressions caractéristiques très élevées $P_{int} = 120MPa$ difficiles à atteindre)
- La dynamique de l'extrusion est relativement difficile à étudier aux pressions voisines de la pression atmosphérique où le comportement de l'air dissous n'est plus négligeable.

Par conséquent, l'influence de la dynamique a été étudiée sur 3 matériaux, 2 de type MCM 41, et 1 de type gels de silice (SHPC4).

La loi contrainte-déformation expérimentale du système eau+matériau résulte du cycle d'intrusion et de la compressibilité de l'eau. Dans la première partie de ce mémoire, une méthode d'extraction du signal d'intrusion [10] a été employée pour représenter les cycles d'hystérésis seuls. La vocation plus "mécanique" de cette seconde partie incite à présenter les courbes contraintes-déformations réelles, telles qu'elles seront exploitées pour la conception des dispositifs d'amortissement envisagés. Les déformations associées aux intrusions et aux extrusions dépendent alors du rapport volume poreux sur volume de fluide.

Lors de l'intrusion, une partie du débit imposé Q est utilisée pour comprimer le fluide. Nous verrons plus loin que cette part est négligeable, ce qui valide la paramétrisation dynamique.

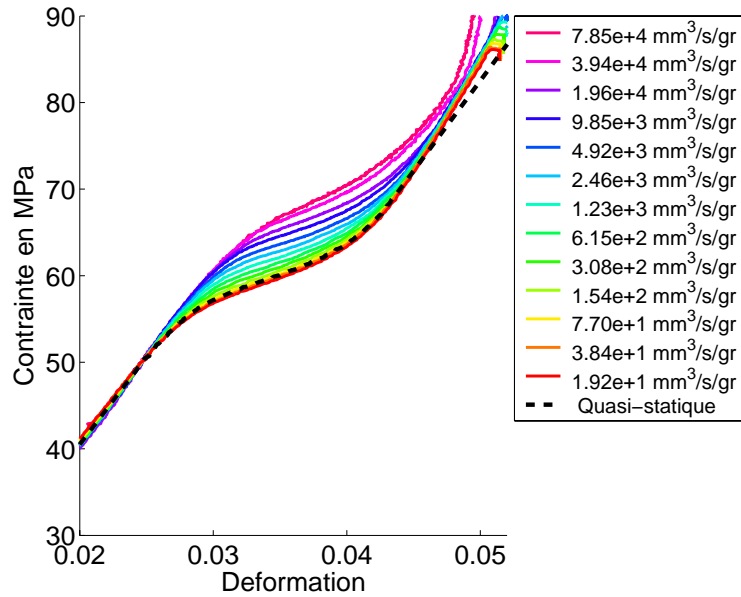


FIG. IV.11: Lois Contrainte-Déformation dynamiques à l'intrusion pour 0.2 gr de matériau MCM41 type G_1 en fonction de Q . Le palier d'intrusion est translaté vers les hautes pressions lorsque la vitesse augmente. La courbe en pointillés représente la loi quasi-statique.

IV.5.1 Dynamique de l'intrusion

La dynamique de l'intrusion a été étudiée sur l'ensemble de la gamme de vitesse accessible pour un matériau MCM41 silanisé identique au matériau G_1 référencé tableau II.a. La pression moyenne d'intrusion en quasi-statique se situe vers 60 MPa. Les résultats obtenus sont présentés figures IV.11, IV.12 et IV.13.

Aux faibles débits ($Q < 10^6 \text{ mm}^3/\text{s}/\text{gr}$), on observe

- un palier d'intrusion translaté vers les hautes pressions suivant une loi linéaire en fonction de $\log(Q)$.
- le remplissage de l'ensemble du volume poreux.

Même si le bruit des mesures au début de l'essai à $Q = 7.52 \times 10^5 \text{ mm}^3/\text{s}/\text{gr}$ ($\varepsilon < 0.05$) est important, la tendance est confirmée par la fin de la courbe d'intrusion et la reprise de la compressibilité de l'eau (*c.f.* figure IV.12).

Pour de grands débits ($Q > 10^6 \text{ mm}^3/\text{s}/\text{gr}$), l'interprétation des courbes s'avère délicate en raison des incertitudes sur les fuites dans la chambre aux pressions supérieures à 100 MPa. Quoiqu'il en soit, l'absence d'intrusion pour des pressions inférieures à 85 MPa sur les essais les plus rapides est très nette. Il ne s'agit pas d'une dégradation du matériau puisqu'une intrusion à faible vitesse après les essais dynamiques permet de retrouver tout le volume poreux initial. La pente du palier d'intrusion est supérieure à celle en régime quasi-statique et augmente linéairement avec Q . Pour les plus grands débit, on se situe tout proche d'un régime de saturation à l'intrusion. La reprise de compression de l'eau n'a pu être atteinte en raison de la déformation maximale imposée (équation IV.8) par la technique des barres d'Hopkinson

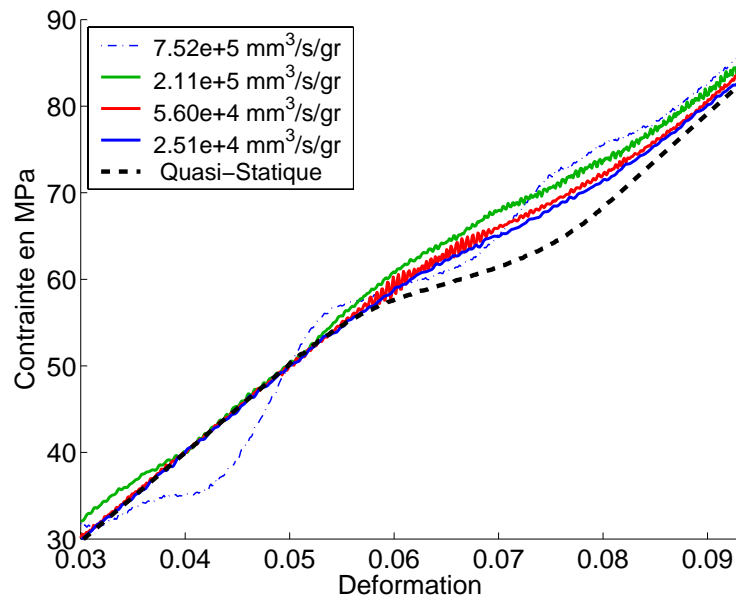


FIG. IV.12: *Lois Contrainte-Déformation dynamiques à l'intrusion pour 0.25 gr de matériau MCM41 type G_1 obtenues sur un système de barres d'Hopkinson lentes pour différentes valeurs du débit.*

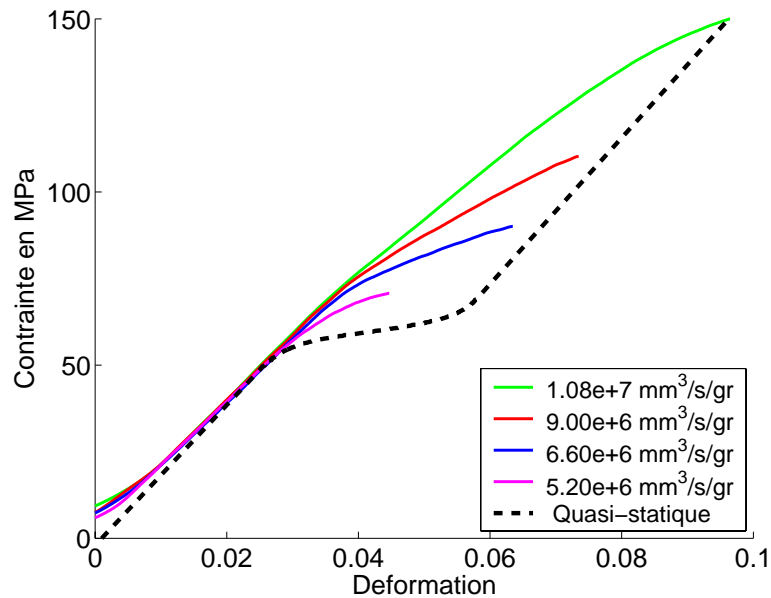


FIG. IV.13: *Lois Contrainte-Déformation dynamiques à l'intrusion pour 0.25 gr de matériau MCM41 type G_1 obtenues sur un système de barres d'Hopkinson classique à différents débits.*

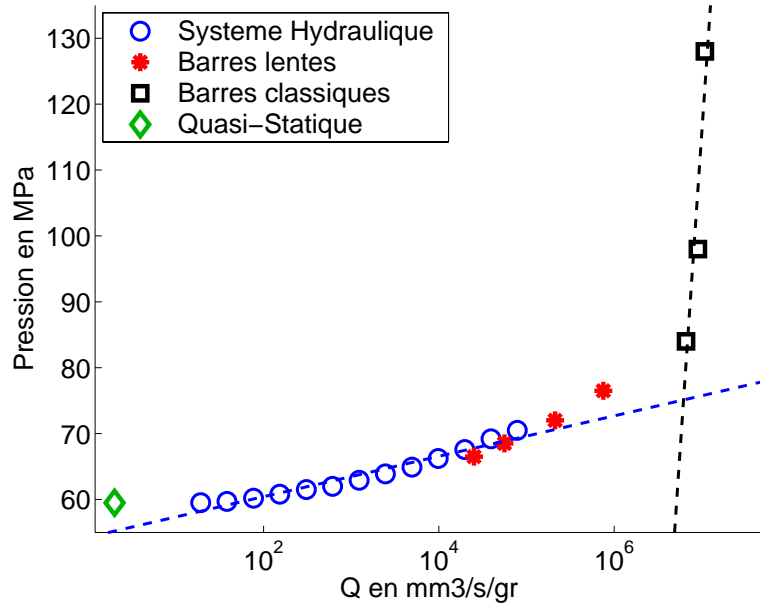


FIG. IV.14: Pression d'intrusion moyenne (et incertitudes) en fonction du débit par gramme pour le matériaux MCM41 de type G_1 obtenues avec le système hydraulique SCHENK, les barres d'Hopkinson lentes et barres d'Hopkinson classique. La pente de la droite d'ajustement des résultats expérimentaux sur le système hydraulique (tirets) est de 3 MPa par ordre de grandeur du débit.

classique.

Ces résultats peuvent être rassemblés sur un même graphique en représentant la pression moyenne d'intrusion en fonction du débit par gramme imposé (figure IV.14). Les écarts entre les résultats obtenus sur barres lentes et sur le système hydraulique se situent dans l'intervalle de précision des mesures de 1.5 MPa (température, capteurs,...). La pente de la droite d'ajustement des pressions d'intrusion à faibles débits est de 3 MPa par ordre de grandeur du débit. Exprimée en terme d'angle de contact dynamique, elle correspond à $\Delta\theta = 2^\circ$.

Malgré l'incertitude importante sur les points obtenus avec le dispositif des barres d'Hopkinson classique (fuites et position précise du point moyen du plateau d'intrusion), deux régimes sont clairement en évidence : le premier correspondant à une variation de la pression de Laplace-Wahsburn avec la vitesse (angle de contact dynamique), le second pouvant être associé à un régime d'écoulement dans les pores contrôlé par la dissipation visqueuse. Le débit critique est $Q_c = 6.3 \times 10^6 \text{ mm}^3/\text{s/gr}$. Une comparaison quantitative avec les modèles d'écoulement capillaires sera présenté au chapitre V.

Ces observations sont confirmées par les intrusions d'eau sur des matériaux SHP qui sont des gels de silices poreux rendus hydrophobes par greffage de silane [10]. La porosité est très désordonnée et peu calibrée. Le palier d'intrusion en quasi-statique est compris entre 30 et 45 MPa pour des tailles de pores de $1.7 \pm 0.3 \text{ nm}$. Les résultats d'intrusion dynamique sont présentés figures IV.15 et IV.16. On retrouve l'augmentation de la pression d'intrusion moyenne avec le débit, ainsi qu'une légère augmentation de la pente du palier d'intrusion aux débits intermédiaires

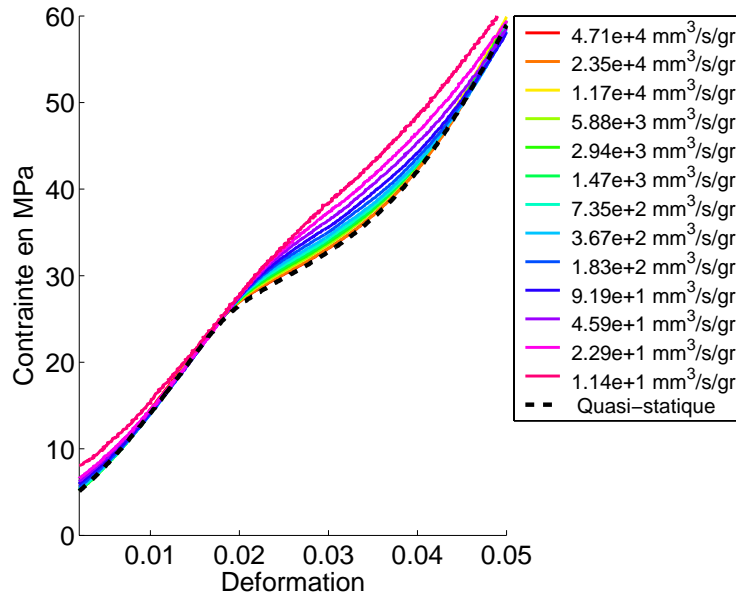


FIG. IV.15: Lois Contrainte-Déformation dynamiques à l'intrusion pour 0.3 gr de matériau SHP.

($Q > 10^4 \text{ mm}^3/\text{s/gr}$). Pour des grandes valeurs de Q , aucune intrusion n'est observée jusqu'à des pressions de 120 MPa.

En représentant la pression moyenne d'intrusion en fonction du débit (*c.f.* figure IV.17), on met en lumière les 2 régimes dynamique (angle de contact dynamique et écoulement). Le débit critique $Q_c \sim 10^4 \text{ mm}^3/\text{s/gr}$ très inférieur à celui observé sur les MCM41 est assez surprenant vu la taille des pores plus grande. On peut toutefois imaginer que le régime d'écoulement dépend fortement de la longueur des pores donnée par la taille des grains de poudre ($L \simeq 50 \mu\text{m}$) et la tortuosité de la porosité. Une variation de Q_c d'un facteur 100 est tout à fait envisageable. Le régime d'écoulement moins marqué que pour les MCM41 (pente de la droite d'interpolation inférieure) peut être attribué à une plus grande dispersion de la taille de grains et par conséquent de la longueur des pores.

IV.5.2 Dynamique de l'extrusion

L'étude expérimentale de la dynamique de l'extrusion est relativement délicate. Sans parler des matériaux qui ne présentent pas d'extrusion, l'extrusion basse pression (pour les matériaux SHP par exemple) se conjugue avec la détente de l'air dissous. Une extrusion sur des temps de l'ordre de quelques secondes a pu être observée sans que l'on puisse véritablement la quantifier.

Deux matériaux ont été sélectionnés :

- le matériaux MCM41 de type G_1 précédemment utilisé pour caractériser la dynamique de l'intrusion. Sa pression moyenne d'extrusion vaut 31 MPa en régime quasi-statique. La dynamique est représentée figure IV.18.
- un MCM41 de type G_2 mais avec un taux de greffage de silanes plus important *c.f.* tableau II.a. La taille des pore est légèrement réduite $R = 1.55 \text{ nm}$ et les pressions quasi-

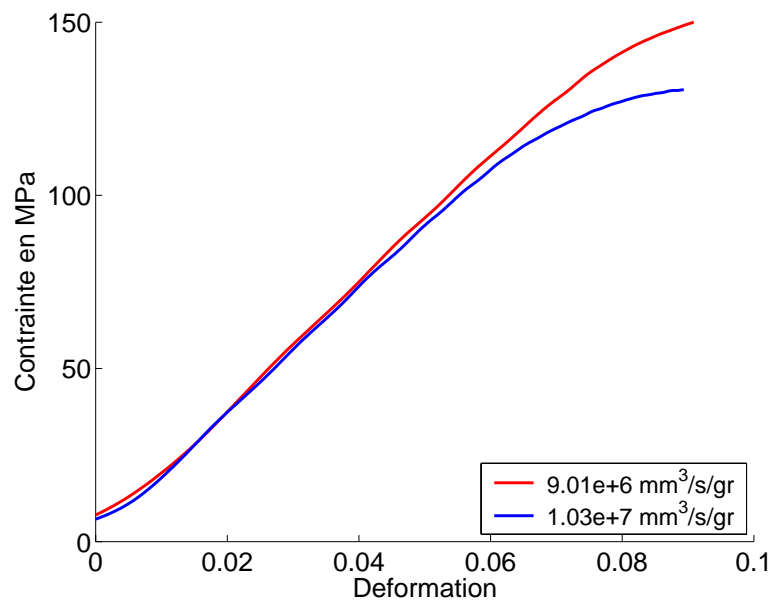


FIG. IV.16: Lois Contrainte-Déformation à l'intrusion en dynamique rapide pour 0.3 gr de matériau SHP.

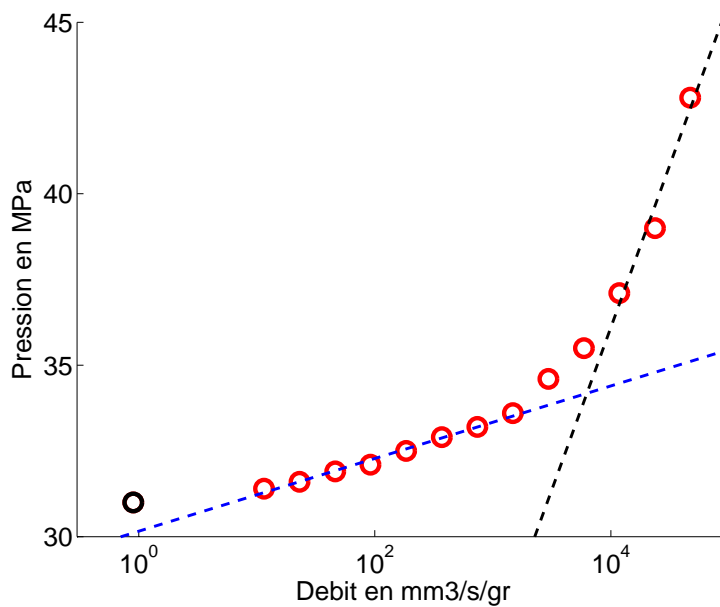


FIG. IV.17: Pression d'intrusion moyenne en fonction du débit par gramme pour le gel SHP.

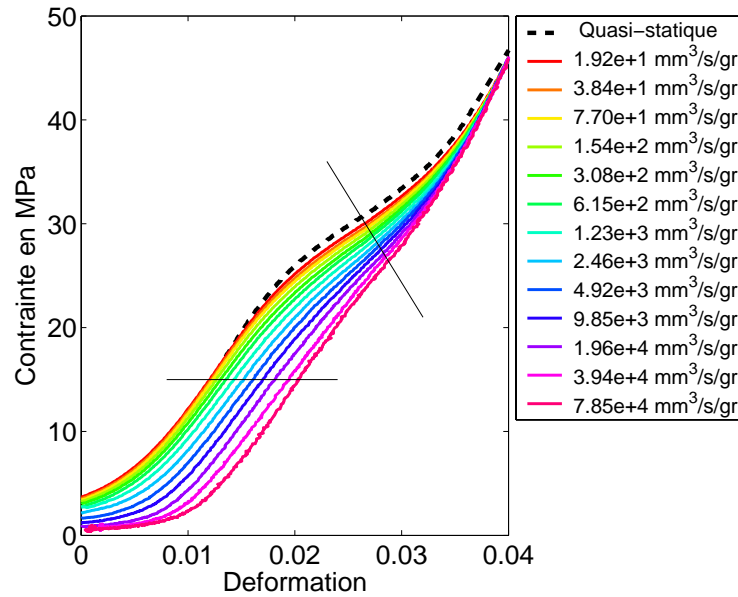


FIG. IV.18: *Lois Contrainte-Déformation dynamiques à l'extrusion pour 0.2 gr de matériau MCM41 type G_1 . La caractérisation des 2 phénomènes de diminution de la pression d'extrusion moyenne et de vidange incomplète des pores est effectuée chacune des 2 droites en traits fins.*

statique d'intrusion $P_{int} = 47 \text{ MPa}$ et d'extrusion sensiblement accrues $P_{ext} = 11 \text{ MPa}$ conformément au modèle de nucléation. Le comportement dynamique à l'extrusion de ce matériau, référencé G_{2b} , est représenté figure IV.19.

Pour chaque matériau, deux phénomènes sont observés :

- Une partie de l'eau reste piégée dans les pores à la fin de l'extrusion ($P = P_{atm} = 0.1 \text{ MPa}$). Le volume piégé augmente avec le débit imposé. Pour les plus grandes vitesses, l'extrusion est quasi-nulle.
- La pression moyenne d'extrusion, définie sur le "palier d'extrusion effectif" diminue lorsque le débit augmente. L'écart maximale à la valeur quasi-statique mis en évidence est de 5 MPa. D'un point de vue qualitatif, ce comportement peut être attribué à un retard à la nucléation.

Afin de quantifier ces deux comportements, le volume d'eau piégé à l'extrusion (figure IV.20) et la pression moyenne d'extrusion (figure IV.21) ont été représentés en fonction du débit. Les valeurs ont été obtenues à partir des droites de caractérisation indiquées figures IV.18 et IV.19. L'évolution dans les deux cas est linéaire en fonction du logarithme du débit. Pour un même débit, le volume piégé est plus important dans les gros pores (G_{2b}). De manière équivalente, le débit caractéristique Q_c du début de piégeage est plus petit pour G_{2b} que pour G_1 d'un rapport 3. La dépendance de la pression d'extrusion est quant à elle plus forte lorsque le pore est petit. Un rapport approximatif de 1.6 est trouvé sur les pentes des droites d'ajustement pour les pores de rayon 1.3 nm et 1.55 nm. Les modèles proposés au chapitre V prennent en compte les retards à la nucléation et les effets de double nucléation (*c.f.* figure IV.22) et permettent d'expliquer qualitativement pour l'un, quantitativement pour l'autre ces résultats.

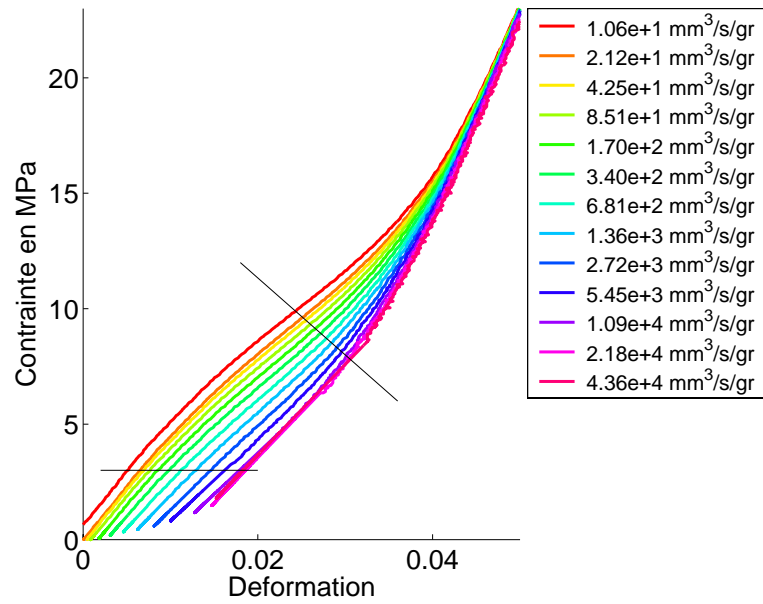


FIG. IV.19: Lois Contrainte-Déformation dynamiques à l'extrusion pour 0.5 gr de matériau MCM41 type G_{2b} . La caractérisation des 2 phénomènes de diminution de la pression d'extrusion moyenne et de vidange incomplète des pores est effectuée sur les 2 droites en traits fins.

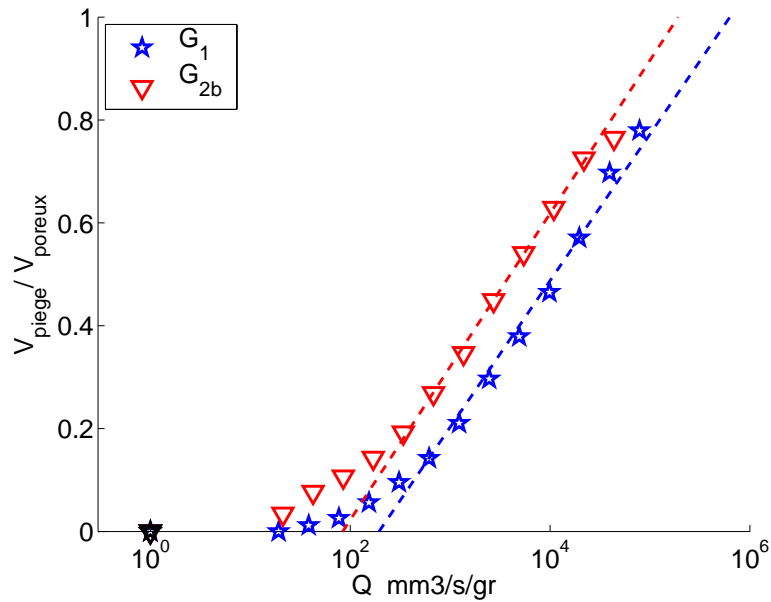


FIG. IV.20: Volume d'eau piégé à la fin de l'extrusion rapporté au volume poreux total en fonction du débit imposé sur les matériaux G_1 et G_{2b} . Le débit caractéristique Q_c du début de piégeage vaut $2 \times 10^2 \text{ mm}^3/\text{s/gr}$ pour le matériau G_1 et $7 \times 10^1 \text{ mm}^3/\text{s/gr}$ pour G_{2b} .

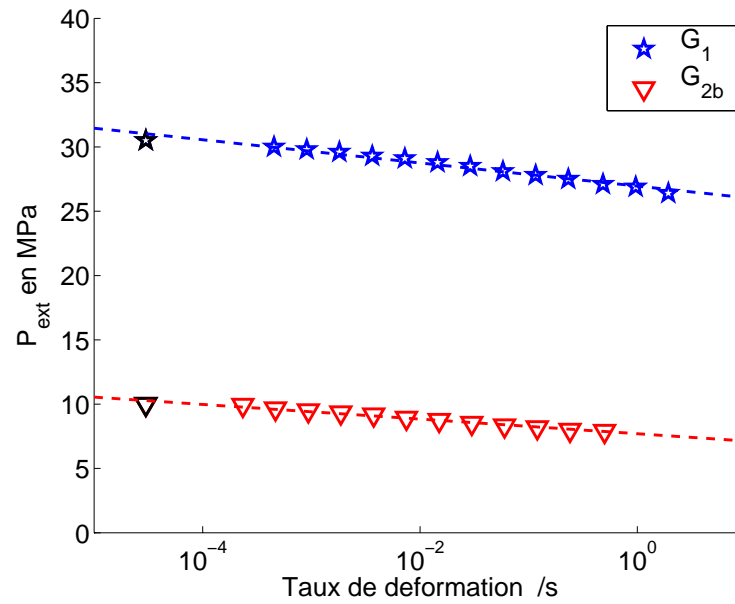


FIG. IV.21: *Pression moyenne d'extrusion sur les matériaux G_1 et G_{2b} en fonction de Q . La pente de la droite d'ajustement des données est de -0.90 MPa (resp -0.57 MPa) par ordre de grandeur du débit pour le matériaux G_1 (resp. G_{2b}).*

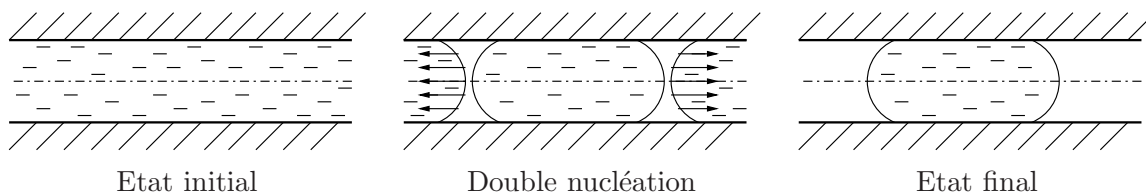


FIG. IV.22: *Mécanismes de piégeages d'eau par double nucléation.*

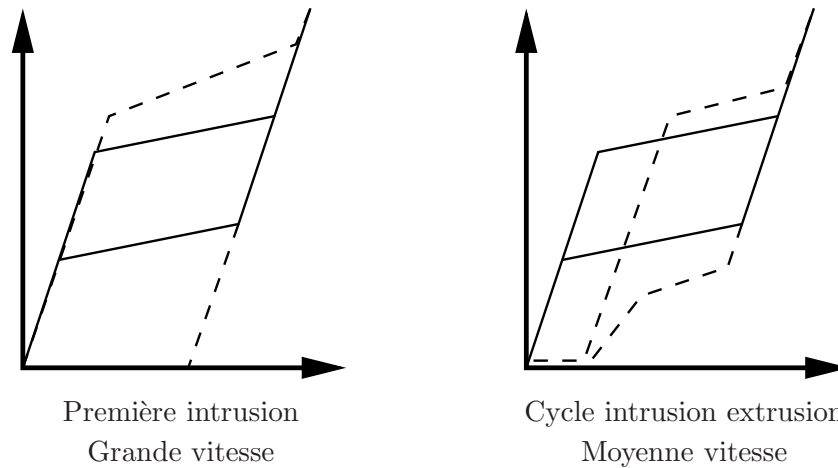


FIG. IV.23: *Comportement des matériaux lors d'une seule intrusion grande vitesse et en régime cyclique à moyenne vitesse de déformation.*

IV.5.3 Applications

Le comportement global des matériaux lors de la première intrusion et en régime cyclique est résumé figure IV.23.

Pour les applications de type amortisseur de chocs (une seule intrusion à grande vitesse), la réponse du système présente plusieurs avantages. Tant que l'on reste à des vitesses inférieures à Q_c , le système présente un palier d'intrusion qui fait office d'écrêteur de contraintes. La variation en logarithme de la vitesse de la contrainte maximale est extrêmement intéressante par comparaison à un amortisseur hydraulique.

Pour un système hydraulique, la force et les contraintes varient linéairement avec la vitesse. Le dimensionnement à la rupture, effectué à partir de la vitesse maximale donnée dans le cahier des charges, entraîne un coût de matière première et en poids souvent très important par rapport au régime de fonctionnement normal de l'amortisseur. Dans notre cas, les contraintes restent du même ordre de grandeur quand la vitesse est multipliée par 10. Le dimensionnement est alors optimal sur toute la plage d'utilisation. L'augmentation de l'énergie emmagasinée par kilogramme de matériaux est également intéressante, bien qu'elle reste faible par rapport à la variation d'énergie cinétique à stocker (en carré de la vitesse). A l'extrusion, le piégeage de l'eau dans les porosités évite un effet "force de réaction". La seule force de retour est la décompression du volume de liquide hydrostatique.

Concernant le débit critique, les vitesses linéaires expérimentales correspondantes sont d'environ 5 m/s. En modifiant la taille des pores (rayons, longueurs) et en adaptant la conception de l'amortisseur, on peut raisonnablement espérer augmenter cette vitesse critique par un facteur 4 pour se placer dans le domaine d'intérêt de l'industrie automobile.

Pour les applications de type amortisseur de vibrations, les conclusions sont à nuancer. Le pouvoir dissipatif des matériaux est réduit lorsque la fréquence de sollicitation augmente à cause du piégeage de l'eau à l'extrusion. Ceci apparaît très clairement sur le matériau type SHP (*c.f.*

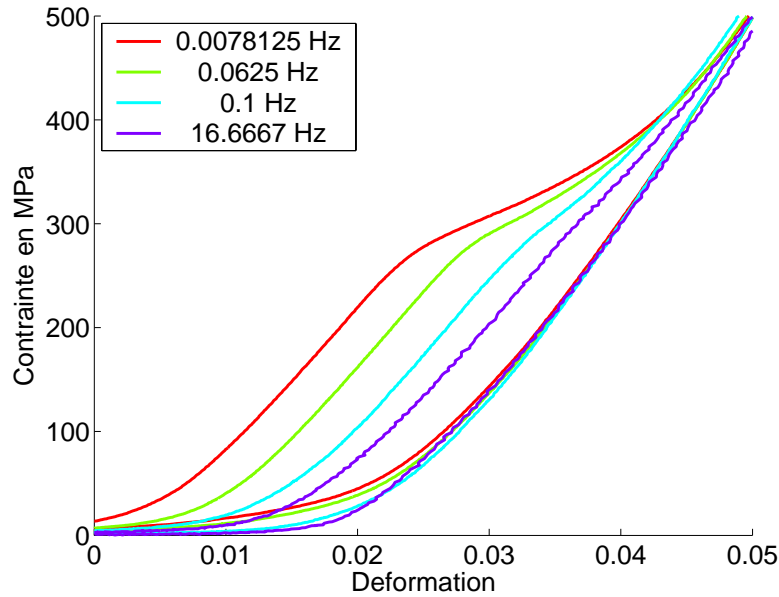


FIG. IV.24: *Extrusion puis intrusion d'eau dans les matériaux poreux de type G_1 en quasi-static et sous sollicitation dynamique de type double rampe $\dot{\epsilon} = 1.93 \text{ s}^{-1}$. Une partie du pouvoir dissipatif est perdu lors du piégeage de l'eau dans les porosités.*

figure IV.24). A la fréquence de 16Hz, plus d'un quart du pouvoir dissipatif est perdu. Le piégeage du volume d'eau au sein des porosités peut alors être attribué à un retard de la nucléation. Pour le matériau MCM41 de type G_1 , le cycle d'hystérésis reste relativement important (75%) mais nécessite une grande amplitude de variation des contraintes lors d'un cycle : de 50 à 60 MPa (*c.f.* figure IV.25 pour un cycle à 10 Hz). Du point de vue de la conception, le volume piégé lors de l'extrusion correspond à une déformation résiduelle à contrainte nulle du système. Elle rend la réalisation des dispositifs mécaniques délicate.

IV.6 Conclusion

Les caractéristiques principales du comportement dynamique des systèmes eau-matériaux mésoporeux hydrophobes ont été mises en évidence à l'aide des 3 dispositifs expérimentaux (système hydraulique et barres d'Hopkinson). Bien au-delà de l'extension des lois d'équilibre, d'écoulement et de nucléation au comportement en vitesse, les phénomènes d'angle de contact dynamique et de piégeage d'eau à l'extrusion pilotent le fonctionnement en fréquence et à grandes vitesses.

Les résultats orientent la conception des nouveaux matériaux vers des pores de dimensions plus petites (rayon, longueur) favorisant la vidange, au détriment d'une variation de la pression d'extrusion plus grande avec la vitesse de sollicitation. Des modèles sont nécessaires pour confirmer ces observations et définir les conditions optimales de fonctionnement pour les paramètres qui n'ont pu être étudiés expérimentalement.

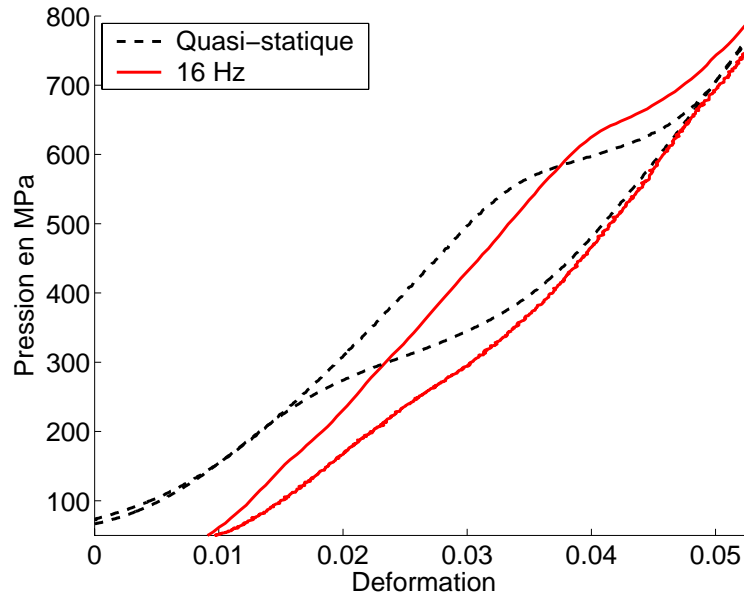


FIG. IV.25: *Extrusion puis intrusion d'eau dans les matériaux poreux de type G_1 en quasi-statique et sous sollicitation dynamique de type double rampe $\dot{\epsilon} = 1.93 \text{ s}^{-1}$. Une partie du pouvoir dissipatif est perdu lors du piégeage de l'eau dans les porosités.*

Le dispositif expérimental ne permet pas de travailler à différentes températures ni d'effectuer une mesure directe de celle-ci dans l'enceinte. On s'attend néanmoins, d'après les résultats en statique, à une influence forte sur l'extrusion et dans une moindre mesure sur l'intrusion. Un échauffement a été observé indirectement lors d'une sollicitation cyclique à une fréquence de 1Hz. Toutefois la faible quantité de matière utilisée devant le volume de liquide environnant, la réduction d'énergie dissipée par cycle et l'échauffement naturel du fluide hydrostatique lors du cycle de compression-détente n'ont pas permis de quantifier précisément ces phénomènes.

Afin de caractériser la dépendance en fonction de la viscosité du fluide, des essais ont été réalisés avec du glycérol. Si des angles de contact supérieurs à 90° sur des surfaces de silice greffées ont été mis en évidence par une intrusion forcée dans les matériaux poreux, ils sont plus faibles que pour l'eau et insuffisants pour initier la vidange des pores par nucléation.

Chapitre V

Modèles dynamiques.

Afin de décrire les résultats expérimentaux présentés au précédent chapitre, les phénomènes de saturation visqueuse de l'écoulement et de double nucléation suggérés sont modélisés ici.

A l'instar de nombreux processus industriels tels que l'étalement de films, la dissolution des poudres ou l'impression jet d'encre, l'association de phénomènes capillaires et hydrodynamiques dans les systèmes matériaux poreux-liquides non mouillant donne lieu à une dynamique d'intrusion riche et complexe. Classiquement, les couplages entre les échelles macro et microscopiques restent mal compris. A l'extrusion, la nucléation d'une bulle de vapeur, autrement appelée cavitation dans l'industrie hydraulique (pompes, turbines) et navales (hélices), met en jeu des aspects hydro- et thermo-dynamiques, loin d'être pleinement maîtrisés. Ajoutée à cela l'échelle nanométrique des porosités, la modélisation des résultats expérimentaux n'est abordée que de manière qualitative.

Nous reviendrons successivement sur la dynamique de l'intrusion et de l'extrusion en présentant, pour la première les phénomènes d'écoulement et d'angles de contact dynamiques, pour la seconde la dynamique de la nucléation et la vidange de l'eau piégée dans les pores par transport en phase gazeuse. Les temps caractéristiques associés permettront d'identifier les limitations physiques de nos systèmes et de dégager les paramètres pertinents pour la fabrication de matériaux optimums.

V.1 Bibliographie

V.1.1 Montée capillaire

De manière générale, le couplage de phénomènes capillaire et hydrodynamique est complexe. L'exemple pédagogique celui de montée capillaire. Lorsqu'un petit tube cylindrique est mis en contact avec un liquide mouillant, du liquide s'élève dans le tube (voir figure V.1).

L'équation fondamentale de la dynamique $\frac{d(MV)}{dt} = F$, appliquée au liquide visqueux in-

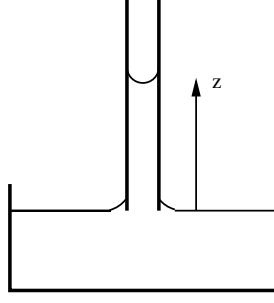


FIG. V.1: Montée capillaire d'un liquide mouillant dans un tube fin.

compressible s'écrit [95] :

$$\rho[z\ddot{z} + \dot{z}^2] = \frac{2\gamma_{LV}\cos(\theta)}{R} - \frac{8\nu z\dot{z}}{R^2} - \rho g z \quad (\text{V.1})$$

avec ρ densité du liquide, ν viscosité du liquide, γ_{LV} la tension de surface et θ l'angle de contact inférieur à 90° , R le rayon du tube cylindrique et g l'accélération de pesanteur. Elle suppose un profil d'écoulement de type Poiseuille sans glissement sur la paroi solide et les conditions initiales sont $z(0) = 0, \dot{z}(0) = 0$. La hauteur statique d'équilibre z_0 exprime l'équilibre entre la force de pesanteur et les forces capillaires $z_0 = \frac{2\gamma_{LV}}{\rho g R}$.

Deux régimes sont distingués suivant le rayon du tube et la viscosité du fluide :

- un *régime visqueux* [95, 96], où la montée du tube liquide est contrôlée par la dissipation visqueuse et les phénomènes inertiels négligeables :

$$\frac{2\gamma_{LV}\cos(\theta)}{R} - \frac{8\nu z\dot{z}}{R^2} - \rho g z = 0 \quad (\text{V.2})$$

Aux temps longs, la hauteur finale est atteinte suivant une loi exponentielle, de temps caractéristique $\frac{8\nu z_0}{\rho g R^2}$, tandis que la solution asymptotique quand $t \rightarrow 0$ suit la loi :

$$z(t) = \sqrt{\frac{R\gamma_{LV}\cos(\theta)}{2\nu}t} \quad (\text{V.3})$$

Elle prévoit une vitesse infinie non physique à l'instant initial. Cette prédiction, non compatible avec les hypothèses sous-jacentes de faible nombre de Reynolds, peut être levée par la prise en compte de l'inertie.

- un *régime inertiel* [97], caractérisé par des oscillations faiblement amorties de la hauteur de liquide dans le tube autour de la hauteur statique finale. Aux temps courts, elle suit une loi linéaire en temps caractéristique d'une vitesse d'intrusion constante.

$$z(t) = \sqrt{\frac{2\gamma_{LV}\cos(\theta)}{\rho R}t} \quad (\text{V.4})$$

Là encore, la condition initiale ($\dot{z}(0) \neq 0, \ddot{z}(0) = \infty$) n'est pas physique.

Cette singularité est inhérente à l'écriture de l'équation de la dynamique V.1 puisqu'elle ne respecte pas la condition d'incompressibilité du fluide à l'entrée du tube. Physiquement, un volume de fluide est mis en mouvement dans le réservoir. Son inertie peut être prise en compte

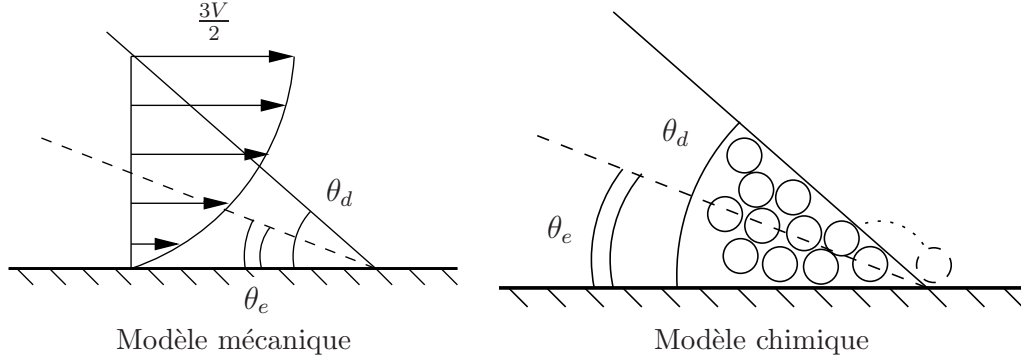


FIG. V.2: Modèles d'angle de contact dynamique.

en corrigeant le premier terme de l'équation V.1 par $\rho(z + \zeta)\ddot{z}$ où ζ s'interprète comme une hauteur effective initiale. Son ordre de grandeur est estimé en assimilant l'entrée du tube à un puit de quantité de matière et un écoulement radial dans le réservoir.

V.1.2 Angle de contact dynamique

Ces modèles ne suffisent pas à estimer correctement la loi de montée capillaire et il est indispensable de prendre en compte une dépendance de l'angle de contact de l'interface liquide-vapeur en fonction de la vitesse de déplacement de la ligne triple sur la surface solide. Deux phénomènes entrent en jeu : d'un côté, l'entraînement à l'échelle macroscopique de la ligne triple par viscosité, de l'autre, la friction à l'échelle moléculaire de cette même ligne sur la surface solide. Deux modèles, l'un mécanique reposant sur les effets de dissipation visqueuse [98], l'autre chimique représentant le déplacement statistique des molécules de fluides sur la paroi [99] sont proposés dans la littérature (*c.f.* figure V.2). Ils relient la vitesse V aux angles de contact dynamique θ_d et statique θ_e .

Le modèle mécanique consiste à équilibrer la force de dissipation visqueuse dans le dièdre

$$f_\nu \sim \int_{\text{dièdre}} \frac{\nu V}{x \tan(\theta_d)} dx \quad (\text{V.5})$$

avec la force de rappel capillaire

$$f_\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos(\theta_d) \quad (\text{V.6})$$

Pour les petits angles, on obtient la loi

$$\frac{\nu V}{\gamma_{LV}} = Ca = \frac{\theta_d(\theta_d^2 - \theta_e^2)}{6l} \quad (\text{V.7})$$

en très bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Hoffman dans le cas d'un fluide totalement mouillant [22, 100]. Bien qu'obtenue dans l'approximation des petits angles, cette loi est vérifiée jusqu'à des angles élevés (150°). Le facteur $l = \ln(L/a) \sim 15$, ordre de grandeur du rapport des échelles de longueur macroscopiques et moléculaires fixe la valeur du nombre capillaire Ca caractéristique des angles de contact dynamiques. Dans ce cas particulier

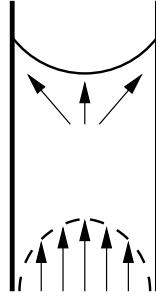


FIG. V.3: *Écoulement de Poiseuille et écoulement au voisinage du ménisque lors de la montée capillaire dans un tube .*

de mouillage total, les effets visqueux dominant sur la friction. En mouillage partiel, le régime de mouillage est moins bien compris et les corrélations avec les expériences plus délicates.

Dans le modèle chimique, le déplacement de la ligne triple sur la paroi solide est associé au transfert d'une molécule de liquide vers la surface solide [96]. En présence d'une force $F = \gamma_{LV}(\cos(\theta_e) - \cos(\theta_d))$ exercée sur la ligne, la vitesse est reliée à la différence des fréquences de sauts moléculaires K^+ et K^- dans la direction de la force et la direction opposée par la longueur d'un saut a , typiquement une longueur moléculaire. Une loi d'Arrhénius prenant en compte l'énergie récupérée lors du saut $Fa^2/2$ et la barrière d'énergie à franchir pour transférer la molécule du liquide vers le gaz U comparable à la chaleur latente de vaporisation L_V [101] donne

$$\begin{aligned} K^+ &= \frac{1}{\tau_0} e^{\frac{-U+Fa^2/2}{k_B T}} \\ K^- &= \frac{1}{\tau_0} e^{\frac{-U-Fa^2/2}{k_B T}} \end{aligned} \quad (\text{V.8})$$

et la vitesse par

$$V \simeq \frac{\gamma_{LV}(\cos(\theta_e) - \cos(\theta_d))}{\varsigma} \quad (\text{V.9})$$

où $\varsigma = \frac{\tau_0 k_B T}{a^3} e^{\frac{U}{k_B T}}$ est un coefficient de friction [102, 103]. Cette expression peut s'interpréter en terme de glissement de la ligne triple sur le solide comme cela a été démontré par Thompson et Robbins [104]. Là encore les prédictions restent assez éloignés des observations. Il ne fait toutefois aucun doute que ces phénomènes jouent un rôle prépondérant aux grands angles de contact.

Des modèles combinés ont été proposés en ajoutant les deux sources de dissipations. Les hypothèses sous-jacentes restent cependant assez floues et rien n'indique une absence de couplage. D'ailleurs, à y regarder de plus près, l'écoulement à proximité du ménisque de montée capillaire (figure V.3) ne suit plus une loi de Poiseuille et la composante radiale du champ de vitesse du fluide peut très bien être associée au mécanisme de saut à l'échelle moléculaire.

V.1.3 Glissement sur la surface solide

Plus généralement, on peut s'attendre à un glissement sur la surface (même loin de la ligne triple). L'équilibre entre la force visqueuse exercée par le fluide sur la paroi et la force de friction

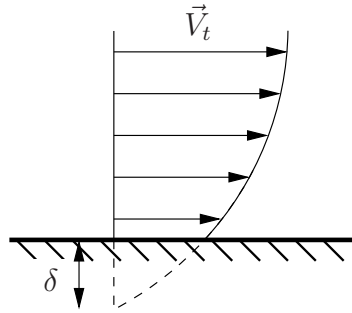


FIG. V.4: Profil de vitesse et longueur de glissement au voisinage d'une surface solide.

exercée par la paroi sur le fluide s'écrit :

$$\nu \frac{\partial \vec{V}_t}{\partial z} = \varsigma \vec{V}_t \quad (\text{V.10})$$

où \vec{V}_t est la vitesse tangentielle du fluide au voisinage de la paroi (de normal \vec{z}), ν la viscosité du fluide et ς le coefficient de friction (*a priori* différent du coefficient de friction de la ligne triple). En introduisant la longueur $\delta = \frac{\varsigma}{\nu}$, la condition aux limites sur la paroi solide, nécessaire pour la fermeture des équation de Navier-Stokes, prend la forme généralisée

$$\vec{V}_t = \delta \frac{\partial \vec{V}_t}{\partial z} \quad (\text{V.11})$$

Pour $\delta = 0$, on retrouve la condition aux limites classique de non glissement, postulat de l'hydrodynamique mais extrêmement robuste pour décrire les écoulements macroscopiques. Pour $\delta \neq 0$, le profil de vitesse représenté figure V.4 s'apparente à un glissement à l'interface et δ , appelée longueur de glissement, à la distance entre le mur et la position à laquelle l'extrapolation linéaire du champ de vitesse s'annule.

Cette approche a motivé un grand nombre de travaux. Si la présence de rugosité microscopiques annihilent tout espoir d'observations de glissements à l'échelle macroscopiques [105, 106], de tels phénomènes ont été mis en évidence à des échelles sub-microniques. Des simulations de dynamique moléculaire [107] sur des fluides de Lennard-Jones ont mis en évidence la nécessité du caractère non mouillant du fluide vis à vis du solide pour l'existence d'un glissement. La longueur de glissement est alors une fonction décroissante de la pression. Elle est modifiée en présence de rugosité à l'échelle nanométrique et peut augmenter dans des configurations de "mouillage composite" [108]. La valeur observée est de la dizaine de nanomètres.

Une grande diversité est obtenue expérimentalement [108, 109, 110]

- sur la longueur de glissement : de 0 à quelques micromètres
- sur la nécessité du caractère non mouillant

Elle peut être attribuée à une rugosité de surface mal maîtrisée. Les prévisions théoriques semblent toutefois se confirmer, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif ($\delta \sim 10^{-7} - 10^{-8}m$). A l'échelle des porosités des matériaux étudiés, une telle valeur n'est pas négligeable.

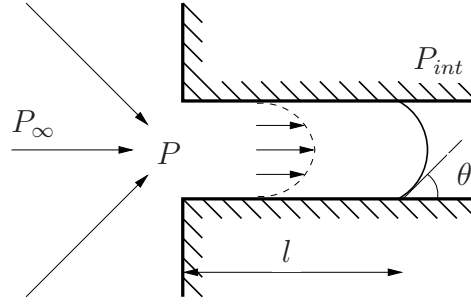


FIG. V.5: *Ecoulement dans un pore.*

V.1.4 Conclusion de l'étude bibliographique

Cette étude bibliographique montre les difficultés persistantes dans l'interprétation des phénomènes à l'interface de l'hydrodynamique, de la capillarité et du glissement en raison des couplages à toutes les échelles de longueurs (macroscopique, microscopique, moléculaire). La taille nanométrique des systèmes poreux hydrophobes ne va pas simplifier l'étude.

V.2 Ecoulement et angles de contact dynamiques à l'intrusion.

V.2.1 Ecoulement dans les pores

Le remplissage des pores lors de l'intrusion est réalisé par un écoulement confiné d'eau. L'objectif de cette section est son influence sur la pression d'intrusion. Bien que les hypothèses de l'hydrodynamique classique ne soient pas vérifiées (dimension caractéristique grande devant la taille moléculaire), des simulations de dynamique moléculaire ([107, 96]) et les résultats expérimentaux sur machine à forces de surfaces [108] valide une telle approche macroscopique à l'échelle nanométrique

Même pour des pores longs ($L \sim 10^{-5} \text{ m}$, $R \sim 1 \text{ nm}$) et pour des temps de remplissage rapides ($t \sim 10^{-5} \text{ s}$), la vitesse ($V \sim 1 \text{ m/s}$) et le nombre de Reynolds, calculés à partir de la viscosité dynamique de l'eau $\nu = 10^{-3} \text{ kg/m/s}$ (densité $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$),

$$Re = \frac{\rho V R}{\nu} \sim 10^{-3} \tag{V.12}$$

sont très faibles [111]. L'écoulement est piloté par la viscosité et la vitesse est orientée dans sa direction. En première approximation, l'équation de Navier-Stokes vectorielle est remplacée par une équation scalaire. L'équilibre de la force visqueuse avec la force extérieure mène à la relation de Poiseuille :

$$P - \frac{2\gamma_{LV} \cos(\theta)}{R} = \frac{8\nu}{R^2} l \frac{dl}{dt} \tag{V.13}$$

Deux termes ont été négligés :

Longueur de la chambre de compression	16 mm
Section de la chambre de compression	314 mm ²
Volume poreux	100 mm ³
Rayon des pores	1.3 nm
Viscosité de l'eau	10 ⁻³ kg/m/s
Compressibilité du fluide hydrostatique (eau)	4.2 × 10 ⁻¹⁰ Pa ⁻¹

TAB. V.a: Conditions expérimentales des essais en dynamique rapide sur barres d'Hopkinson classiques.

- l'inertie. En comparant force d'inertie $\rho d(\dot{l})/dt$ et force visqueuse $8\nu\dot{l}/R^2$, le temps caractéristique du régime inertiel est [97]

$$\tau = \frac{\rho R^2}{4\nu} \sim 10^{-12} \text{ s} \quad (\text{V.14})$$

- la mise en mouvement et la perte de charge dans le réservoir. En combinant un écoulement de type jet [112] dans le réservoir et un écoulement de Poiseuille dans le pore, on obtient une pression apparente P au niveau de l'entrée du pore reliée à la pression extérieure P_∞ et la pression d'intrusion P_{int} par :

$$P = \frac{P_\infty + \frac{4R}{l}P_{int}}{1 + \frac{4R}{l}} \quad (\text{V.15})$$

$P_{app} \simeq P$ dès que la longueur des pores est grande devant le rayon, ce qui est notre cas dans les expériences $L/R \sim 10^2$

L'équation V.13 peut s'écrire sous la forme d'une loi de Darcy pour les milieux poreux :

$$Q = mN \frac{P - P_{int}}{l} \quad (\text{V.16})$$

où Q est le débit d'eau total, N le nombre de pores et $m = \frac{\pi R^4}{8\nu}$ la perméabilité d'un pore. Elle prévoit une dépendance linéaire de la pression par rapport au volume rentré dans les pores, avec une pente proportionnelle au débit.

Expérimentalement, une partie du débit sert à comprimer l'eau dans la chambre suivant la loi :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{Q}{\chi V} \quad (\text{V.17})$$

où χ est la compressibilité de l'eau. Sa valeur élevée $\chi = 4.2 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ justifie l'approximation de fluide incompressible dans l'écoulement de Poiseuille mais doit être prise en compte pour représenter la raideur en parallèle du cycle d'hystérésis.

Le système d'équations (V.16,V.17) a été résolu numériquement par différences finies en temps. A partir des conditions expérimentales rappelées tableau V.a, la loi théorique d'intrusion sur un réseau de pore indépendants de même rayon et de même longueur a été obtenue en fonction du débit imposé.

L'influence du débit, de la longueur des pores et du glissement est représentée figure V.6. Pour cette dernière, la loi correspond à une correction de la perméabilité d'un pore m par un

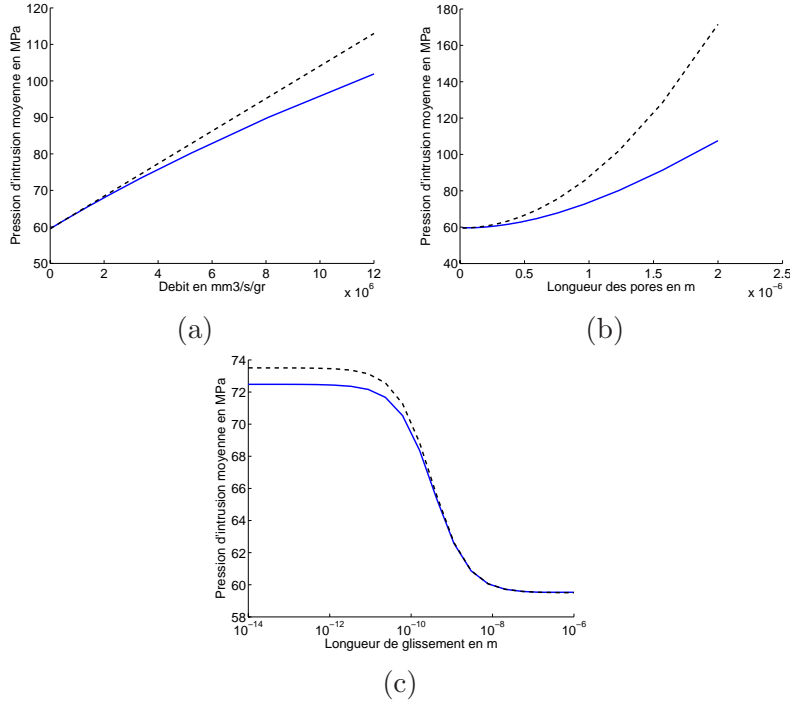


FIG. V.6: Dépendance théorique de la pression d'intrusion moyenne en fonction de (a) le débit Q , (b) la longueur des pores L à volume poreux constant et (c) le glissement δ . Par défaut $Q = 3.0 \times 10^6 \text{ mm}^3/\text{s/gr}$, $L = 1e - 6\text{m}$, $\delta = 0\text{m}$. Les courbes en tirets représentent le cas limite incompressible (équation V.16).

facteur $1 + 4\frac{\delta}{R}$ quantifiant l'augmentation de débit par rapport à une condition aux limites de non glissement. A volume poreux fixé, N et l sont liés par la relation $N \times l = V_{\text{poreux}}$. La loi de Darcy peut se réécrire

$$Q \frac{\pi R^2}{V_{\text{poreux}}} = m \frac{P - P_{\text{int}}}{l^2} \quad (\text{V.18})$$

La pression d'intrusion moyenne est en première approximation une fonction quadratique de la longueur des pores.

La comparaison avec les résultats obtenus sur barres d'Hopkinson classiques est présentée figure V.7. La pente du palier d'intrusion permet d'ajuster la longueur des pores à 800 nm en absence de glissement, compatible avec les valeurs attendues : $L \sim 10^{-6} - 10^{-7} \text{ m}$. Pour $\delta = 20 \text{ nm}$, la longueur des pores estimée est 6000 nm , conformément à l'équation V.18 ($l^2/(1 + 4\frac{\delta}{R}) = \text{Constante}$). Cette valeur assez élevée milite en faveur d'une longueur de glissement plus faible que celles rapportées dans la bibliographie [108]. Cette différence peut s'expliquer par la dépendance du glissement en fonction de la pression et semble tout à fait raisonnable : la longueur de glissement diminue quand la pression augmente [107]. La valeur exacte est cependant difficile à déterminer.

L'hydrodynamique classique représente donc assez bien les phénomènes de saturation observés expérimentalement. Ils correspondent à un régime de remplissage des pores pilotés par la dissipation visqueuse. La grandeur caractéristique est la perméabilité d'un pore $m = \frac{\pi R^4}{8\nu}$. Sa forte dépendance vis-à-vis du rayon impose une estimation très précise pour valider la valeur

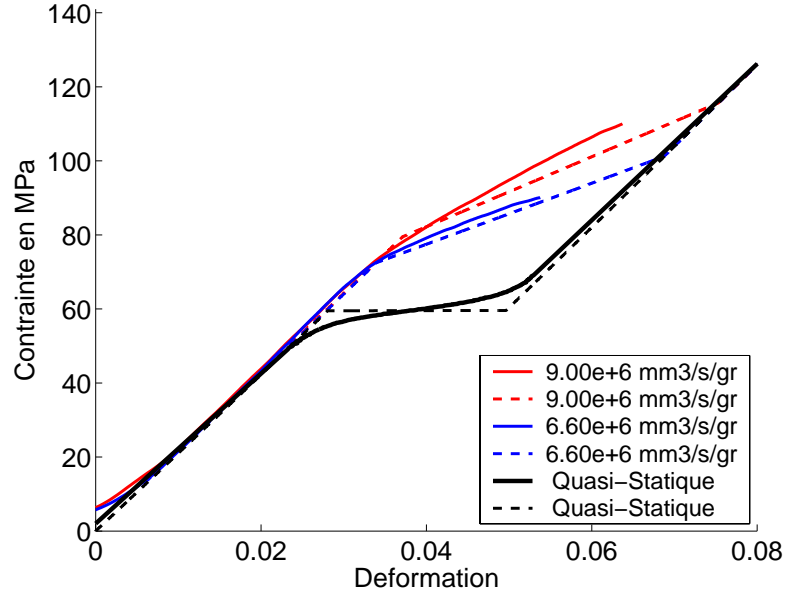


FIG. V.7: Comparaison des résultats d'intrusion d'eau dans les matériaux G_1 théoriques et expérimentaux. La compressibilité apparente de l'eau est $\chi_{app} = 5e - 10 Pa^{-1}$. La longueur des pores a été ajustée à 800 nm pour retrouver la pente de la courbe expérimentale. La pression de Laplace a été ajustée.

obtenue pour la longueur moyenne des pores. Pendant l'essai, le rayon des pores peut être modifié à cause de la compression hydrostatique du grain de matériau par le fluide hydrostatique. Cette variation a été quantifiée par une approche de type mécanique des milieux continus [113].

Un grain de matériau MCM41 poreux (*c.f.* figure I.9) est représenté comme indiqué figure V.8. Soumis à la pression hydrostatique, on considère en première approche que la déformation engendrée correspond à la déformation d'un empilement de tubes cylindriques élastiques sous pression. L'épaisseur de ces tubes est obtenues à partir de la porosité d'un grain égale à 50% : $R_{ext}/R = 4/3$. Pour une pression extérieure $P_{ext} = 100MPa$, la variation du rayon de pore ΔR vaut

$$\frac{\Delta R}{R} \sim \frac{P_{ext}}{E} \frac{1}{(1 - (\frac{R}{R_{ext}})^2)} \sim 10^{-2} \quad (V.19)$$

avec $E = 1.08 \times 10^{11}$ le module d'Young de la silice. La déformation est donc négligeable.

V.2.2 Angle de contact dynamique et hétérogénéités de surface

Dans le régime de dynamique lente, la pression de Laplace (*i.e.* l'angle de contact) augmente avec le débit suivant une loi logarithmique. Sans même s'intéresser aux ordres de grandeur, on remarque que ni le modèle chimique d'angle de contact dynamique, qui prévoit une loi linéaire, ni le modèle mécanique, qui prévoit une loi en puissance, ne peuvent représenter ces résultats. D'un point de vue numérique, la vitesse caractéristique donné par le modèle mécanique (*c.f.*

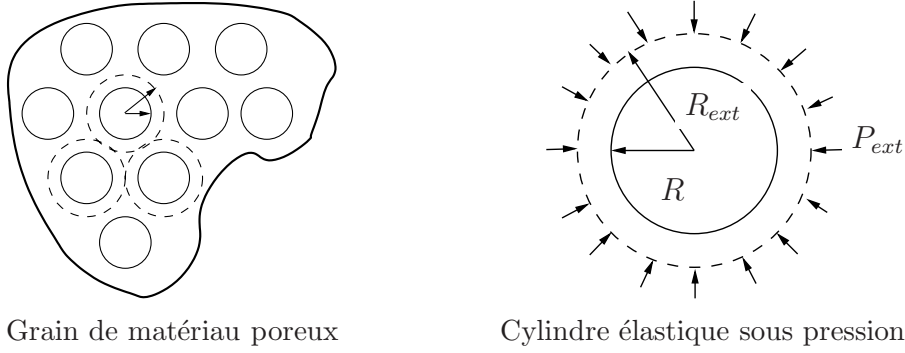


FIG. V.8: Hétérogénéités de surface dans les pores.

Pourcentage de glycérol	16	43	59	68	70	80	86	95
Viscosité $mPa.s$	1.5	4.2	10	19	23	58	104	672
Tension de surface mJ/m^2	69.7	64.9	65.3	64.8	63.5	64.5	65.8	64.5
Vitesse critique cm/s	77.4	25.7	10.8	5.68	4.60	1.85	1.05	0.159

TAB. V.b: Propriétés des mélanges d'eau+glycérol en fonction du pourcentage de glycérol (reproduction de [114]) et vitesse critique donnée par le modèle mécanique d'angle de contact dynamique.

équation V.7) est, à l'échelle microscopique ($l \simeq 3$)

$$V_c = \gamma_{LV}/\nu l \simeq 10 \text{ m/s} \quad (\text{V.20})$$

très largement supérieures aux vitesses expérimentales d'intrusion dans les pores (0.1 m/s pour $Q = 1.08 \times 10^7 \text{ mm}^3/\text{s/gr}$).

Allant plus loin dans cette idée, des résultats expérimentaux analogues ont été rapportés (*c.f.* figure V.9). Ils concernent la caractérisation de l'angle de contact d'une solution d'eau+glycérol sur un film polymère [114]. Le film plongé dans le mélange est extrait à vitesse constante. Deux régimes sont alors clairement identifiables. Aux grandes vitesses, l'angle de contact varie rapidement avec la vitesse suivant une loi quasi-linéaire. Moyennant l'ajustement des paramètres, le modèle chimique s'avère assez précis dans la description de ce régime. A faibles vitesses, la dépendance est moins nette. Une légère augmentation sur plusieurs ordres de grandeur de la vitesse (2° à 6° par ordre de grandeur) est tout de même observable. La vitesse critique entre les 2 régimes estimée à partir du modèle mécanique (*c.f.* tableau V.b) est en très bon accord avec les observations.

Tout ceci suggère l'existence de phénomènes additionnels lors de l'intrusion à faibles vitesses. Les plus couramment avancés sont les ancrages de la ligne triple lors de son recul ou de son avancé sur des hétérogénéités de surface. A l'échelle de nos porosités, les défauts peuvent être de deux natures (*c.f.* figure V.10) : soit une constriction (défaut de taille de pore), soit une variation locale de l'hydrophobie (défaut de fonctionnalisation). On peut modéliser ces effets par une barrière d'énergie d'environ $5 k_B T$ à $10 k_B T$ pour des variations de rayons $\delta R = 20\%$ et d'hydrophobie $\delta\theta = 10^\circ$ sur des longueurs de 1 ou 2 tailles moléculaires. Le taux de franchissement de cette barrière est exprimé par une loi d'Arrhénius. Il relie de manière linéaire la pression d'intrusion au logarithme de la vitesse et permet de représenter qualitativement les observations expérimentales.

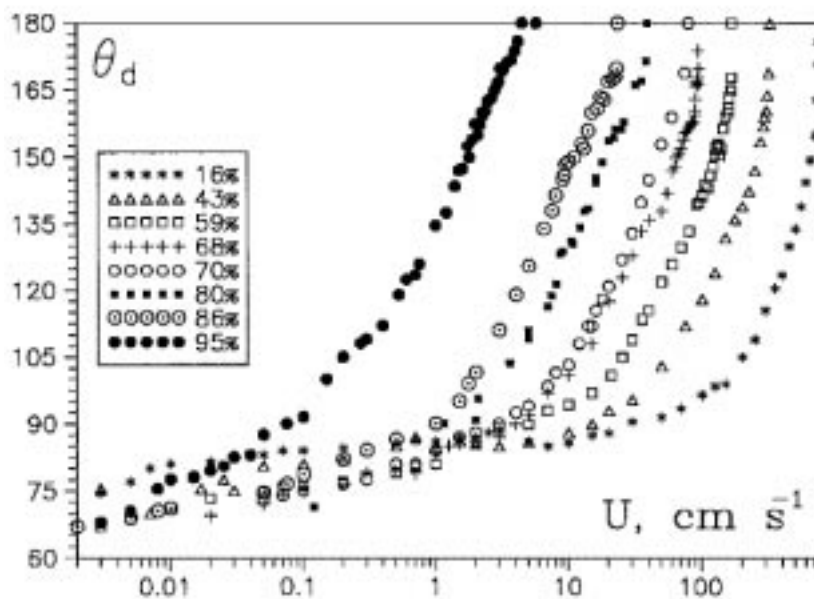


FIG. V.9: Angles de contact dynamique de mélanges eau+glycérol sur un film polymère en fonction de la vitesse pour différentes proportions de glycérol (c.f. tableau V.b).

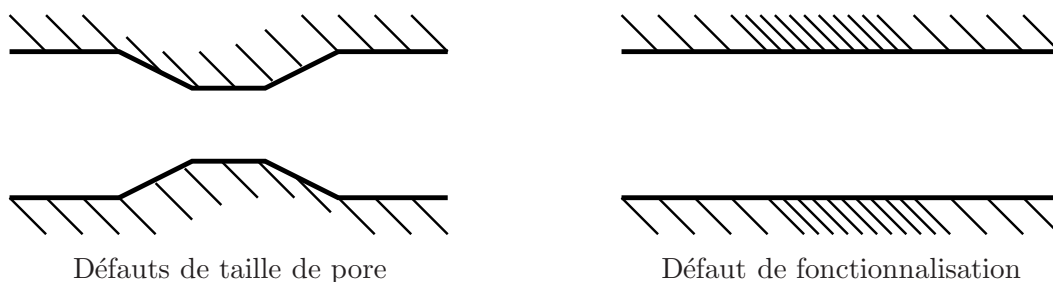


FIG. V.10: Hétérogénéités de surface dans les pores.

Quantitativement, les incertitudes sur les défauts et le préfacteur inconnu de la loi d'Arrhénius ne permettent pas de conclure.

V.2.3 Conclusion

Les phénomènes dynamiques à l'intrusion d'eau dans les matériaux poreux hydrophobes sont principalement pilotés par les hétérogénéités de surfaces et par l'hydrodynamique de l'écoulement dans le cas de grandes vitesses. Pour des applications de types amortisseur de chocs, le choix des matériaux portera sur des porosités de grands rayons et des longueurs de pores faibles afin de s'affranchir du régime de saturation.

Pour les applications vibratoires, la dynamique de l'extrusion est limitante. Avant même de s'y intéresser, on voit que la dissipation visqueuse ne sera pas prépondérante. Les phénomènes de piégeages de liquide et de variation de la pression d'extrusion apparaissent à des vitesses de sollicitations (débit imposé) très inférieures à celles caractéristiques du régime hydrodynamique.

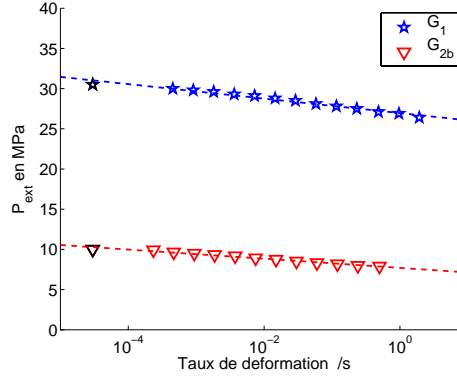


FIG. V.11: *Pression moyenne d'extrusion sur les matériaux G_1 et G_{2b} en fonction de Q (copie de la figure IV.21). La pente de la droite d'ajustement des données est de -0.90 MPa (resp -0.57 MPa) par ordre de grandeur du débit pour le matériaux G_1 (resp. G_{2b}).*

V.3 Nucléation et transfert en phase vapeur à l'extrusion

Dynamique de la nucléation

En régime quasi-statique, l'extrusion intervient suite à la nucléation d'une bulle de vapeur dans le pore. La probabilité de nucléation P est donnée par (*c.f.* chapitre II) :

$$P = \frac{Lt}{b\tau} e^{-\frac{\Delta\Omega}{k_B T}} \quad (\text{V.21})$$

$$\Delta\Omega = P_L K_1^s R^3 + \gamma_{LV} K_2^s R^2 + \lambda K_3^s R \quad (\text{V.22})$$

En dynamique, le débit imposé Q est inversement proportionnel au temps caractéristique de l'essai t . En supposant la probabilité $P \simeq 0.5$ à laquelle intervient la nucléation constante quelque soit t , la variation de la pression d'extrusion $\delta P_L = P_L^1 - P_L^0$ pour deux essais à t_1 et t_0 est donnée par

$$\ln\left(\frac{t_1}{t_0}\right) = \frac{\delta\Delta\Omega}{k_B T} \quad (\text{V.23})$$

$$\delta\Delta\Omega = \delta P_L K_1^s R^3 \quad (\text{V.24})$$

soit

$$\delta P = \frac{k_B T}{K_1^s R^3} \ln\left(\frac{t_1}{t_0}\right) \quad (\text{V.25})$$

Pour les matériaux MCM41 type G_1 et G_{2b} étudiés expérimentalement, les pentes théoriques de la courbe pression d'extrusion en fonction du logarithme décimale du débit pour un noyau de nucléation de type bulle asymétrique ($K_1^a = 4.28$) valent respectivement 1.00 MPa et 0.59 MPa. L'accord avec les résultats expérimentaux (0.90 MPa et 0.57 MPa) est très bon (*c.f.* figure V.11). En corollaire, une autre détermination de la taille des pores est possible. La pente ne dépendant que de R , les valeurs expérimentales donnent $R_1 = 1.34$ nm et $R_{2b} = 1.57$ nm, à comparer avec les prédictions du modèle BJH $R_1 = 1.30$ nm et $R_{2b} = 1.60$ nm

Balayant l'ensemble de la gamme de vitesse, il est théoriquement possible de mettre en évidence la transition entre la nucléation d'un bourrelet cylindrique et celle d'une bulle

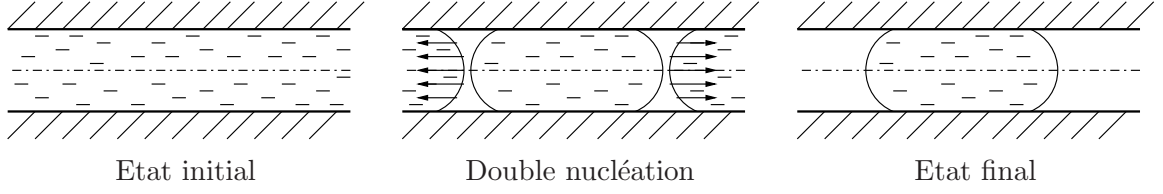


FIG. V.12: Mécanismes de piégeage d'eau par double nucléation.

asymétrique. Pour un matériau dans le régime bourrelet cylindrique en quasi-statique, la pente de la courbe $P_{ext}-\log(Q)$ change d'un facteur $K_1^a/K_1^c = 2$ à la transition. L'absence de rupture de pente sur la figure IV.21 confirme un chemin de type bulle en quasi-statique pour les matériaux étudiés.

Vidange par transfert en phase vapeur

Le mécanisme de nucléation ne justifie pas le piégeage d'une partie de l'eau dans les porosités. A l'extrusion, la probabilité p_2 de nucléer simultanément et indépendamment deux bulles de vapeur dans le pore est sensiblement égale à celle d'une seule bulle p_1 ($p_2 = p_1^2$). On peut alors facilement imaginer le mécanisme représenté figure V.12. Lorsque deux noyaux de nucléation apparaissent simultanément dans un pore, une partie de l'eau est vidangée par écoulement hydrodynamique induit par le gradient de pression entre l'interface liquide-vapeur ($2\gamma_{LV}\cos(\pi-\theta)/R$) et l'extérieur (P_L^{ext}). Entre les deux noyaux de vapeur, le volume d'eau en équilibre mécanique à la pression $P_L = 2\gamma_{LV}\cos(\pi-\theta)/R$ imposée par les 2 calottes sphériques reste piégé dans le pore.

La vidange s'effectue par transfert en phase vapeur des molécules à l'état liquide puis diffusion vers l'entrée du pore et transfert en phase liquide. Le déséquilibre thermodynamique s'exprime par un gradient de potentiel chimique $\nabla\mu$ qui est relié au flux de particules par unité de surface $J_{diffusion}$ par la mobilité collective des particules de la vapeur λ :

$$J_{diffusion} = \lambda\rho_V\nabla\mu \quad (\text{V.26})$$

En considérant la vapeur comme un gaz parfait et d'après les équations d'états I.1, $\mu = k_B T \ln(P_V/P_{sat}) = k_B T \ln(\rho_V/\rho_{sat})$. Le flux se réécrit :

$$J_{diffusion} = D\nabla\rho_V \simeq D\frac{\rho_V}{L} \quad (\text{V.27})$$

où D est le coefficient de diffusion dans la vapeur d'eau et L la longueur du pore. Le temps de vidange est donné par

$$t_{diffusion} = \frac{N}{J_{diffusion}S} = \frac{\rho_L\pi R^2 L}{J_{diffusion}\pi R^2} = \frac{\rho_L}{\rho_V} \frac{L^2}{D} \sim 10^{-6} \text{ s} \quad (\text{V.28})$$

A l'échelle de temps des caractérisations expérimentales ($t_{exp} > 10^{-2} \text{ s}$), la diffusion est instantanée. Le facteur limitant est le transfert des molécules de l'état liquide à l'état vapeur. La barrière d'énergie à franchir est donnée par la chaleur latente de vaporisation d'une molécule

d'eau L_V . A $T = 100^\circ C$, $L_V = 16 k_B T / \text{molecule}$. Elle correspond à la formation d'une bulle de liquide de rayon moléculaire et de tension de surface γ_{LV} . Par homogénéité,

$$L_V(20^\circ C) = \frac{\gamma_{LV}(20^\circ C)}{\gamma_{LV}(100^\circ C)} L_V(100^\circ C) \simeq 20 k_B T / \text{molecule} \quad (\text{V.29})$$

Le flux de particules $J_{\text{evaporation}}$ s'obtient à partir des échelles de temps τ et de longueurs microscopiques b :

$$J_{\text{evaporation}} = \frac{e^{\frac{L_V}{k_B T}}}{\tau b^2} \quad (\text{V.30})$$

et donne un temps de vidange :

$$t_{\text{evaporation}} = \frac{\rho_L L}{J_{\text{evaporation}}} \simeq 10^1 s \quad (\text{V.31})$$

indépendant du rayon des pores. Qualitativement, le temps caractéristique des phénomènes de piégeage est quasiment identique pour les matériaux G_1 et G_{2b} étudiés à l'extrusion (*c.f.* figure IV.20). Quantitativement, les débits caractéristiques de début de piégeage correspondent à des temps de sollicitation de 20 s en parfait accord avec l'estimation ci-dessus.

La dépendance de $t_{\text{evaporation}}$ en fonction de la chaleur latente de vaporisation est exponentielle. Exprimée en température, elle correspond à une variation de deux ordres de grandeur lorsque T augmente de 20 à 100° : $t_{\text{evaporation}} \simeq 10^{-1} s$. Pour les applications, une température élevée de fonctionnement paraît donc souhaitable.

Ces estimations semblent confirmer l'origine de piégeage par nucléations multiples. Toutefois, le mécanisme qui favorise l'apparition de 2 noyaux simultanés plutôt qu'un seul n'est pas clair du tout. La similitude des équations de comportements V.21 et V.22 sur l'échelle des temps et des pressions et les écoulements hydrodynamiques instantanés n'apportent aucun argument dans cette direction.

V.4 Conclusion

La modélisation des phénomènes dynamiques d'intrusion et d'extrusion d'eau dans les matériaux poreux hydrophobes reste complexe. D'un côté, les modèles macroscopiques se sont révélés très précis dans la description tant qualitative que quantitative des phénomènes de saturation à l'intrusion, de variation de pression à l'extrusion, et temps caractéristique de piégeage d'eau dans les porosités. De l'autre, il n'est pas évident que les phénomènes caractéristiques de l'échelle nanométrique puissent être négligés. C'est le cas des hétérogénéités de surface qui jouent un rôle prépondérant à l'intrusion et très probablement à l'extrusion.

Des caractérisations expérimentales supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ces résultats et suggérer en particulier des mécanismes rendant compte quantitativement des volumes d'eau piégés. Elles concernent le comportement en température, l'influence du fluide (eau, glycérol, mercure) et la dépendance en fonction de la longueur des pores. En parallèle, une étude numérique par simulations de dynamique moléculaire peut être envisagée pour mieux appréhender ces mécanismes.

Chapitre VI

Coefficient de diffusion d'un fluide confiné.

La caractérisation expérimentale du régime de saturation à l'intrusion offre la possibilité inédite d'estimer la longueur moyenne d'un pore. Toutefois, la longueur de glissement a une influence importante sur la valeur obtenue et une détermination indépendante est indispensable. Les techniques utilisées peuvent être classées en deux grandes familles : celles effectuant une mesure directe de la vitesse de glissement à la paroi et celles reposant sur des mesures indirectes de dissipation. Une troisième solution a été récemment envisagée. Elle consiste à caractériser l'influence du glissement sur la dynamique diffusive près de la surface.

L'étude expérimentale est basée sur la technique de spectroscopie à corrélation de fluorescence (FCS) [115]. Elle consiste à mesurer l'intensité de fluorescence de quelques fluorophores se déplaçant au sein d'un fluide dans le volume confocal d'un microscope. L'analyse des fluctuations d'intensité à l'aide d'un corrélateur permet de mesurer les processus dynamiques tels que la diffusion et le transport des molécules. Ils dépendent de la condition aux limites vérifiée par le fluide sur les parois de la cellule de confinement.

Une approche hydrodynamique du coefficient de diffusion est présentée ici. Elle reprend les résultats analytiques récemment obtenus pour une géométrie plane. Afin de caractériser directement la diffusion et le glissement dans nos matériaux, nous nous sommes intéressés à la géométrie cylindrique. La résolution des équations de Navier-Stokes s'effectue de manière semi-analytique et sera comparée aux prédictions des modèles éléments finis.

VI.1 Principe et méthode de résolution

On considère une particule \mathcal{P} se déplaçant dans un fluide à une vitesse U suivant la direction perpendiculaire au confinement (*c.f.* figure VI.1). La présence d'une paroi solide \mathcal{S} modifie le champ de gradient de vitesse dans le fluide relativement au cas non confiné. Fonction de la

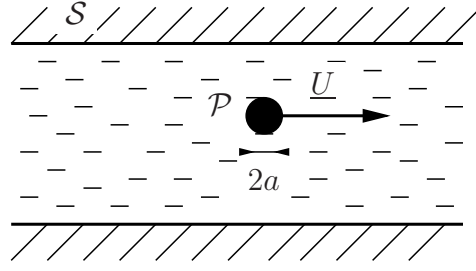


FIG. VI.1: Particule se déplaçant dans un fluide confiné.

longueur de glissement, la force de friction visqueuse F subie par la particule est directement reliée à la mobilité de la particule Λ par

$$\Lambda = \frac{U}{F} \quad (\text{VI.1})$$

et au coefficient de diffusion D par la relation de Einstein :

$$D = \Lambda k_B T \quad (\text{VI.2})$$

VI.1.1 Mise en équation du problème

La particule \mathcal{P} est supposée se déplacer à la vitesse \underline{U} constante, sans rotation. Aux faibles nombres de Reynolds et en régime permanent, le champ de vitesse dans le fluide \underline{V} obéit aux équations de Stokes et de conservation de quantité de matière :

$$\nu \Delta \underline{V} = \underline{\nabla} P \quad (\text{VI.3})$$

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{V} = 0 \quad (\text{VI.4})$$

où ν est la viscosité dynamique du fluide et P le champ de pression.

Les conditions aux limites sont :

- le fluide au repos dans les directions non confinées :

$$\underline{V}|_{\infty} = \underline{0} \quad (\text{VI.5})$$

- la continuité du champ de vitesse sur la paroi de la particule :

$$\underline{V}|_{\mathcal{P}} = \underline{U} \quad (\text{VI.6})$$

- la condition de glissement partiel sur les parois solides, exprimée en fonction des vitesses parallèle $\underline{V}_{\parallel}|_{\mathcal{S}}$ et perpendiculaire $\underline{V}_{\perp}|_{\mathcal{S}}$ et de la longueur de glissement δ :

$$\delta \nabla_{\perp} \underline{V}_{\parallel}|_{\mathcal{S}} - \underline{V}_{\parallel}|_{\mathcal{S}} = \underline{0} \quad (\text{VI.7})$$

$$\underline{V}_{\perp}|_{\mathcal{S}} = \underline{0} \quad (\text{VI.8})$$

que l'on notera $\mathcal{E}\mathcal{L}_{\mathcal{S}}(\underline{V}) = \underline{0}$.

VI.1.2 Champ de vitesse par la méthode des réflexions

Pour une particule \mathcal{P} de centre O et de rayon a dans un fluide infini, le champ de vitesse vérifiant les équations volumiques VI.3 et VI.4 et les conditions aux limites VI.5 et VI.6 s'écrit :

$$\underline{V}^0(r, z) = \frac{3}{4}aU \left(\frac{2}{r}\underline{\nabla}(z) - \underline{\nabla}\left(\frac{z}{r}\right) + \frac{a^2}{3}\underline{\nabla}\left(\frac{z}{r^3}\right) \right) \quad (\text{VI.9})$$

où (r, z) sont les coordonnées du repère cylindrique d'axe passant par O dans la direction \underline{U} .

En présence d'une paroi solide, la méthode des réflexions [112] consiste à décomposer le champ de vitesse \underline{V} en champs \underline{V}^n vérifiant séparément les conditions VI.3 et VI.4 et tels que la série :

$$\underline{V} = \underline{V}^0 + \underline{V}^1 + \underline{V}^2 + \underline{V}^3 + \dots \quad (\text{VI.10})$$

converge et satisfasse les conditions aux limites VI.5, VI.6, VI.7 et VI.8. La linéarité des équations justifie une telle approche, qui s'apparente à une méthode des images.

Le champ de vitesse induit par le mouvement d'une sphère dans un milieu illimité est choisi comme champ initial \underline{V}^0 . Il vérifie les conditions aux limites à l'infini et sur la sphère. Le champ \underline{V}^1 , réflexion du champ \underline{V}^0 sur les parois \mathcal{S} est choisi tel que $\underline{V}^0 + \underline{V}^1$ vérifie les conditions aux limites à l'infini et sur la paroi, soit :

$$\mathfrak{C}\mathfrak{L}_{\mathcal{S}}(\underline{V}^1) = -\mathfrak{C}\mathfrak{L}_{\mathcal{S}}(\underline{V}^0) \quad (\text{VI.11})$$

$$\underline{V}^1|_{\infty} = \underline{0} \quad (\text{VI.12})$$

La condition sur la particule n'est plus satisfaite et on définit le champ \underline{V}^2 , réflexion du champ \underline{V}^1 sur la particule qui vérifie les conditions aux limites

$$\underline{V}^2|_{\mathcal{P}} = -\underline{V}^1|_{\mathcal{P}} \quad (\text{VI.13})$$

$$\underline{V}^2|_{\infty} = \underline{0} \quad (\text{VI.14})$$

Les réflexions \underline{V}^n sont ainsi construites alternativement par rapport à la paroi et par rapport à la particule.

VI.1.3 Force subie par la particule

La force de friction \underline{F} exercée par le fluide sur la particule est obtenue en sommant les contributions \underline{F}^n de chacune des réflexions :

$$\underline{F} = \underline{F}^0 + \underline{F}^1 + \underline{F}^2 + \underline{F}^3 + \dots \quad (\text{VI.15})$$

Elles s'expriment à partir des tenseurs des contraintes dans le fluide $\underline{\underline{\sigma}}^n$ sous la forme :

$$\underline{F}^n = \iint_{\partial\mathcal{P}} \underline{\underline{\sigma}}^n \cdot d\underline{S} = \iiint_{\mathcal{P}} \underline{\nabla} \cdot \underline{\underline{\sigma}}^n dV \quad (\text{VI.16})$$

par la formule d'Ostogradsky. Pour les termes impairs de la série, le champ de vitesse défini dans le volume de la particule est régulier et vérifie l'équation de Stokes VI.3 que l'on peut réécrire sous la forme $\underline{\nabla} \cdot \underline{\underline{\sigma}}^n = 0$. On obtient ainsi l'expression simplifiée de la force

$$\underline{F} = \underline{F}^0 + \underline{F}^2 + \underline{F}^4 + \dots \quad (\text{VI.17})$$

Dans le cas non confiné, la force est donnée par la relation classique :

$$\underline{F}^0 = -6\pi\nu a \underline{U} \quad (\text{VI.18})$$

Pour déterminer le second terme de la série, on utilise le théorème de réciprocity de Lorentz [112]. Pour les champs $(\underline{V}^n, \underline{\underline{\sigma}}^n)$ et $(\underline{V}^{n+2}, \underline{\underline{\sigma}}^{n+2})$ vérifiant les mêmes conditions aux limites (n pair)

$$\iint_{\partial\mathcal{P}} \underline{V}^n \cdot \underline{\underline{\sigma}}^{n+2} \cdot d\underline{S} = \iint_{\partial\mathcal{P}} \underline{V}^{n+2} \cdot \underline{\underline{\sigma}}^n \cdot d\underline{S} \quad (\text{VI.19})$$

D'après les conditions aux limites sur la particule, $\underline{V}^{n+2}|_{\mathcal{P}} = -\underline{V}^{n+1}|_{\mathcal{P}}$ et $\underline{V}^n|_{\mathcal{P}} = -\underline{V}^{n-1}|_{\mathcal{P}}$. Puisque \underline{V}^{n+1} (resp. \underline{V}^{n-1}) est régulier dans la zone occupée par la particule, on obtient en première approximation, lorsque les dimensions de la particule sont petites devant le confinement

$$\underline{V}_{\mathcal{P}}^{n-1} \cdot \underline{F}^{n+2} = \underline{V}_{\mathcal{P}}^{n+1} \cdot \underline{F}^n \quad (\text{VI.20})$$

avec la condition d'initialisation $\underline{V}^{-1} = -\underline{U}$. $V_{\mathcal{P}}^{n+1}$ représente le champ au centre de la particule. Par symétrie dans le temps, on montre que toutes les forces et les vitesses sont orientées dans la direction de \underline{U} , ce qui permet d'écrire algébriquement

$$F^{n+2} = \frac{V_{\mathcal{P}}^{n+1}}{V_{\mathcal{P}}^{n-1}} F^n \quad (\text{VI.21})$$

soit

$$\underline{F} = -6\pi\nu a \underline{U} \sum_{k=0}^{\infty} \left[-\frac{V_{\mathcal{P}}^1}{U} \right]^k = -6\pi\nu a \underline{U} \frac{1}{1 + \frac{V_{\mathcal{P}}^1}{U}} \quad (\text{VI.22})$$

Pour obtenir la force de friction, on voit qu'il suffit de déterminer $V_{\mathcal{P}}^1$. Ce terme étant habituellement négatif, on retrouve la loi empirique d'augmentation de la force subie par la particule en situation de confinement. La mobilité Λ et le coefficient de diffusion axial D se déduisent de VI.1 et VI.2. Dans le cas non confiné,

$$\Lambda_{\infty} = \frac{1}{6\pi\nu a} \quad D_{\infty} = \Lambda_{\infty} k_B T \quad (\text{VI.23})$$

VI.2 Coefficient de diffusion en géométrie plane

En présence d'une seule paroi solide plane, Almeras *et al* [116] a effectué un calcul analytique et donné une expression exacte de la force de friction pour une particule se déplaçant parallèlement à la paroi à la distance l (*c.f.* figure VI.2).

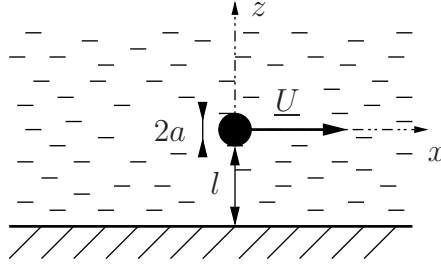


FIG. VI.2: Particule se déplaçant dans un fluide à proximité d'une paroi plane.

Il consiste à exprimer les champs de vitesses V^n sous la forme générale des solutions des équations VI.3, VI.4 et VI.5 [112, 117] :

$$V_x^n = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} [(2 - \cos^2(u)(k|z| + 1)) \Theta^n + ik \cos(u) \Upsilon^n + zk^2 \cos^2(u) \Xi^n] \times e^{ik(x \cos(u) + y \sin(u)) - k|z|} dk du \quad (\text{VI.24})$$

$$V_y^n = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} i \sin(u) [i \cos(u)(k|z| + 1) \Theta^n + k \Upsilon^n - izk^2 \cos(u) \Xi^n] \times e^{ik(x \cos(u) + y \sin(u)) - k|z|} dk du \quad (\text{VI.25})$$

$$V_z^n = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} [-izk \cos(u) \Theta^n - k \Upsilon^n + ik \cos(u)(k|z| + 1) \Xi^n] \times e^{ik(x \cos(u) + y \sin(u)) - k|z|} dk du \quad (\text{VI.26})$$

où Θ^n , Υ^n et Ξ^n sont des fonctions de k et u et (x, y, z) les coordonnées des points dans le repère cartésien centré sur la particule, de direction \underline{x} suivant la vitesse \underline{U} et \underline{z} normal à la paroi. Pour le champ initial,

$$\Theta^0(k, u) = \frac{3}{4} aU \quad \Upsilon^0(k, u) = -\frac{1}{4} a^3 U i k \cos(u) \quad \Xi^0(k, u) = 0 \quad (\text{VI.27})$$

Pour le champ réfléchi, $(\Theta^1(k, u), \Upsilon^1(k, u), \Xi^1(k, u))$ est la solution unique du système de 3 équations à 3 inconnues

$$\mathfrak{L}_S(\underline{V}^0 + \underline{V}^1) = \underline{0} \quad (\text{VI.28})$$

Dans le cas d'un faible confinement ($a \ll l$), l'expression VI.22 est utilisable. On déduit la force de friction du calcul de la vitesse réfléchie au centre de la paroi, en négligeant le terme du second ordre du champ de vitesse V^0 ($\Upsilon^0(k, u) \simeq 0$) :

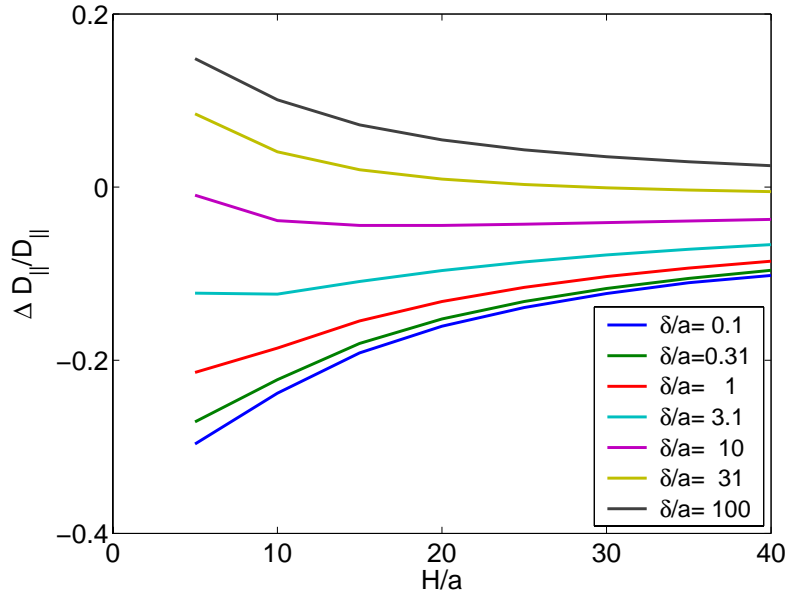
$$\underline{F} = -6\pi\nu a \underline{U} \frac{1}{1 - \frac{a}{l} \mathcal{C} \left[\frac{\delta}{l} \right]} \quad (\text{VI.29})$$

où \mathcal{C} est une fonction dont le comportement asymptotique donne

– dans le cas sans glissement ($\delta = 0$) la loi de Faxén d'augmentation de la friction :

$$\underline{F} = -6\pi\nu a \underline{U} \frac{1}{1 - \frac{9}{16} \frac{a}{l}} \quad (\text{VI.30})$$

obtenue à partir de la méthode des images,

FIG. VI.3: *Mobilité moyenne d'une particule confinée entre deux plans.*

- dans le cas du glissement parfait ($\delta \rightarrow \infty$) une diminution de friction :

$$\underline{F} = -6\pi\nu a U \frac{1}{1 + \frac{3a}{8l}} \quad (\text{VI.31})$$

correspondant à une particule image se déplaçant dans la même direction que \mathcal{P}

En présence de deux parois planes, on considère que chacune contribue indépendamment à la modification de la mobilité $\Lambda = U/F$ de la particule \mathcal{P} . Le coefficient de diffusion parallèle des particules $D_{||}$, moyenné sur la hauteur du confinement, présente alors deux comportements en fonction du glissement :

- pour des faibles longueurs de glissement ($\frac{\delta}{a} < 20$), il est inférieur au coefficient de diffusion dans le milieu infini D_{∞} et fonction croissante de la distance entre les deux parois H
- pour des grandes longueurs de glissement, il est supérieur à D_{∞} et fonction décroissante de H .

Ils sont représentés figure VI.3. Cette différence motive l'étude expérimentale.

VI.3 Coefficient de diffusion en géométrie cylindrique

La méthode employée en géométrie plane a été appliquée pour déterminer le coefficient de diffusion en géométrie cylindrique.

VI.3.1 Position du problème

On considère une particule se déplaçant dans un cylindre de rayon R rempli de fluide dans la direction de l'axe du cylindre, à une distance b (*c.f.* figure VI.4).

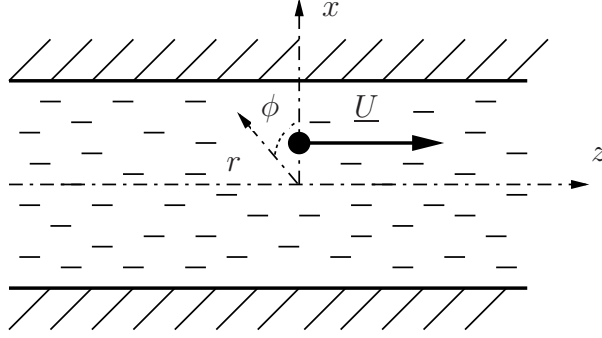


FIG. VI.4: Particule se déplaçant dans un fluide confiné à une distance b de l'axe du cylindre. Le demi-plan de référence des angles polaires des coordonnées cylindriques (r, ϕ, z) passe par la particule \mathcal{P} .

La solution générale des solutions des équations VI.3, VI.4 et VI.5 qui permet d'exprimer le champ réfléchi est [112] :

$$\underline{V}^1(r, \phi, z) = \frac{3aU}{2\pi} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} d\lambda \begin{pmatrix} a_k(\lambda, r) \cos(k\phi) \sin(\lambda z) \\ b_k(\lambda, r) \sin(k\phi) \sin(\lambda z) \\ c_k(\lambda, r) \cos(k\phi) \cos(\lambda z) \end{pmatrix}_{(\underline{e}_r, \underline{e}_\phi, \underline{e}_z)} \quad (\text{VI.32})$$

$$\begin{aligned} a_k(\lambda, r) &= \frac{k}{\lambda r} \Omega_k(\lambda) I_k(\lambda r) + \Psi_k(\lambda) I'_k(\lambda r) + \lambda r \Pi_k(\lambda) I''_k(\lambda r) \\ b_k(\lambda, r) &= -\Omega_k(\lambda) I'_k(\lambda r) - \frac{k}{\lambda r} \Psi_k(\lambda) I_k(\lambda r) - k \Pi_k(\lambda) I'_k(\lambda r) + \frac{k}{\lambda r} \Pi_k(\lambda) I_k(\lambda r) \\ c_k(\lambda, r) &= \Psi_k(\lambda) I_k(\lambda r) + \lambda r \Pi_k(\lambda) I'_k(\lambda r) + \Pi_k(\lambda) I_k(\lambda r) \end{aligned} \quad (\text{VI.33})$$

où I_k , I'_k et I''_k sont les fonctions de Bessel modifiées du premier ordre et leurs dérivées [118]. Le champ initial, au premier ordre en a/R , s'écrit de manière analogue en fonction des coordonnées cylindriques :

$$\underline{V}^0(r, \phi, z) = \frac{3aU}{2\pi} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} d\lambda \begin{pmatrix} \alpha_k(\lambda, r) \cos(k\phi) \sin(\lambda z) \\ \beta_k(\lambda, r) \sin(k\phi) \sin(\lambda z) \\ \gamma_k(\lambda, r) \cos(k\phi) \cos(\lambda z) \end{pmatrix}_{(\underline{e}_r, \underline{e}_\phi, \underline{e}_z)} \quad (\text{VI.34})$$

$$\begin{aligned} \alpha_k(\lambda, r) &= \left(\lambda r + \frac{k^2}{\lambda r} \right) K_k(\lambda r) I_k(\lambda b) + \lambda b K'_k(\lambda r) I'_k(\lambda b) \\ \beta_k(\lambda, r) &= -k \left(K'_k(\lambda r) I_k(\lambda b) + \frac{b}{r} K_k(\lambda r) I'_k(\lambda b) \right) \\ \gamma_k(\lambda, r) &= 2K_k(\lambda r) I_k(\lambda b) + \lambda r K'_k(\lambda r) I_k(\lambda b) + \lambda b K_k(\lambda r) I'_k(\lambda b) \end{aligned} \quad (\text{VI.35})$$

où K_k , K'_k et K''_k sont les fonctions de Bessel modifiées du second ordre et leurs dérivées. $\Omega_k(\lambda)$, $\Psi_k(\lambda)$ et $\Pi_k(\lambda)$ (équation VI.32) sont déterminées par unicité à partir des conditions aux limites de glissement sur la paroi cylindrique $r = R$:

$$\underline{e} \mathcal{L}_S (\underline{V}^0 + \underline{V}^1) = \underline{0} \quad (\text{VI.36})$$

Le logiciel de calcul formel *MAPLE* a été utilisé pour résoudre le système de 3 équations à 3 inconnues. La vitesse réfléchie au centre de la particule $V_{\mathcal{P}}^1$ s'obtient alors sous la forme :

$$\underline{V}_{\mathcal{P}}^1 = \underline{V}^1(b, 0, 0) = \frac{3aU}{2\pi} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} d\lambda \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ (\Psi_k(\lambda) + \Pi_k(\lambda)) I_k(\lambda b) + \lambda b \Pi_k(\lambda) I_k'(\lambda b) \end{pmatrix}_{(\underline{e}_r, \underline{e}_\phi, \underline{e}_z)} \quad (\text{VI.37})$$

Contrairement au cas plan, les intégrales intervenants dans cette expression ne peuvent être calculées analytiquement et une estimation numérique a été réalisée pour étudier la dépendance de la force de friction en fonction de la longueur de glissement δ pour chaque position de la particule $b \in [0, R]$.

L'interprétation en terme d'image proposé pour la cas plan est ici beaucoup moins évidente. Pour une particule sur l'axe, il s'agit d'un tore, de diamètre $2R$ où R est le rayon du pore, dont le centre coïncide avec la particule et sa section avec la section du cylindre passant par \mathcal{P} .

VI.3.2 Particule sur l'axe

Pour une particule se déplaçant sur l'axe du cylindre, les composantes des modes d'ordre non nuls $k \neq 0$ sont nulles et la vitesse réfléchie au centre de la particule, linéaire en a/R , s'écrit sous la forme simplifiée

$$V_{\mathcal{P}}^1 = \frac{3aU}{2\pi R} \int_0^{+\infty} R d\lambda [\Psi_0(\lambda) + \Pi_0(\lambda)] = \frac{a}{R} f\left(0, \frac{\delta}{R}\right) U \quad (\text{VI.38})$$

La force de friction se déduit de l'équation VI.22. Les résultats sont donnés figure VI.5 et comparés à un modèle *Eléments Finis* axi-symétrique (*c.f.* annexe A.3). D'un point de vue méthodologique, on obtient une estimation de l'approximation effectuée dans le calcul analytique. Les résultats sont en très bon accord avec les modèles éléments finis jusqu'à des confinement élevées : $a/R \simeq 0.33$. D'un point de vue physique,

- la force de friction est supérieure à celle en milieu infini quelque soit la longueur de glissement δ
- le rapport F/a est croissant en fonction du confinement a/R quelque soit δ .

Le comportement est fondamentalement différent du cas plan où une diminution de la force de friction est prévue pour les forts glissements.

Le champ de vitesse dans le fluide déterminé par éléments finis est représenté figure VI.6. Pour un fluide incompressible en régime stationnaire, le flux à travers la section du cylindre est constant tout au long du cylindre. La condition aux limites de vitesses nulles à l'infini impose une valeur nulle. Pour respecter cette condition, une recirculation est nécessaire au voisinage de la particule. Les lignes de courant s'enroulent autour d'un cercle de vorticité contenu dans la section du cylindre passant par le centre de la particule. Il impose un gradient radial de vitesse autour de \mathcal{P} qui implique une augmentation de la friction visqueuse. Dans le cas du fluide infini, la recirculation s'effectue   l'infini (rayon du cercle de vorticité infini). Dans le cas plan, elle s'effectue   l'infini dans les directions perpendiculaires au confinement. Dans la direction du confinement, le gradient de vitesse est diminu e en présence de glissement sur la paroi plane.

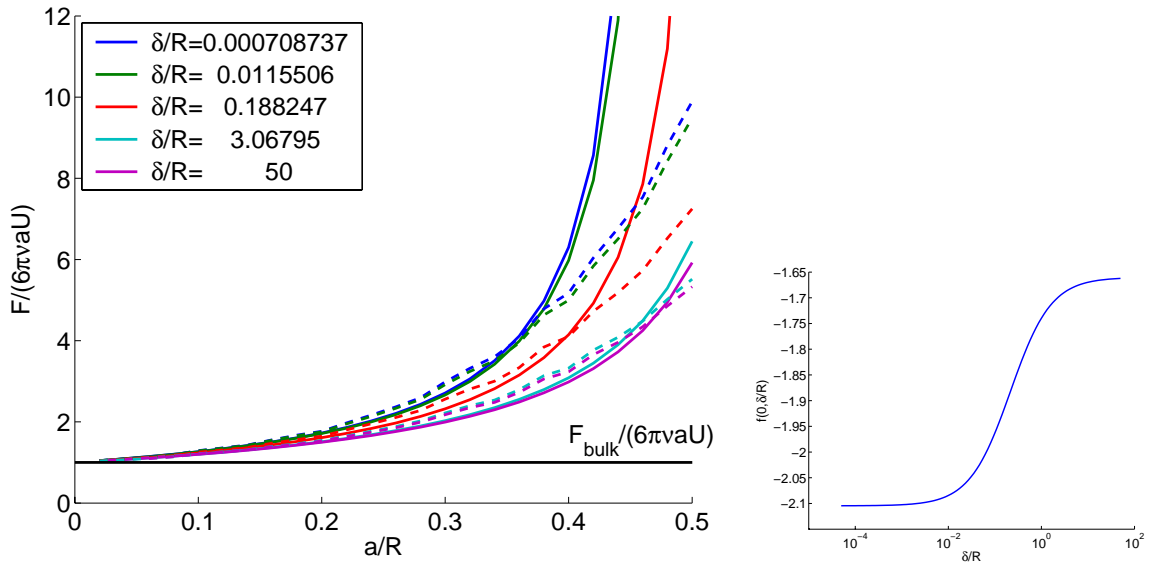


FIG. VI.5: Force de friction exercée sur une particule se déplaçant sur l'axe du cylindre en fonction du rayon a/R pour différentes longueurs de glissement δ/R . En pointillés, estimation obtenue par un modèle Elements-Finis sous FEMLAB. En aparté, représentation de $f(\delta/R)$.

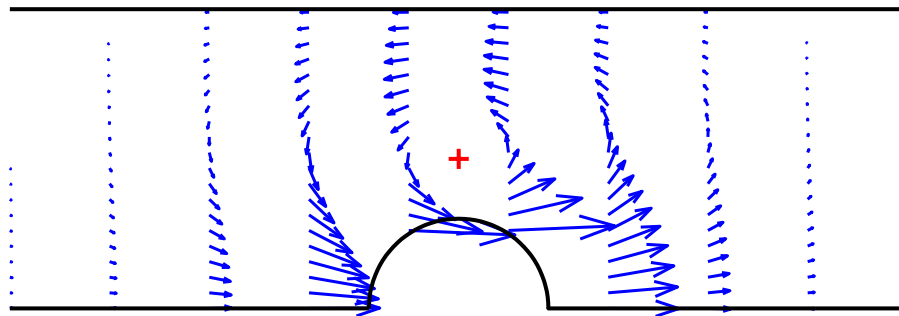


FIG. VI.6: Champ de vitesse autour d'une particule de rayon $a/R = 0.3$. La longueur de glissement du fluide sur la paroi cylindrique est $\delta/R = 0.1$.

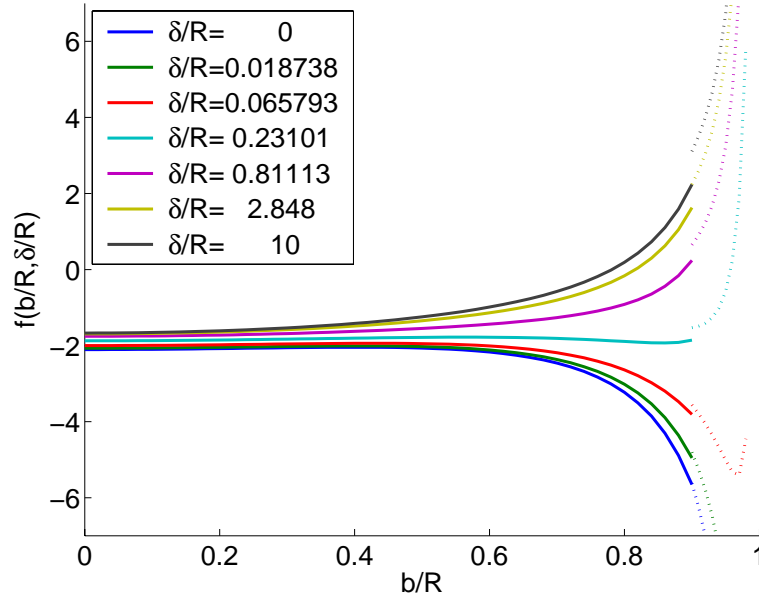


FIG. VI.7: Estimation numérique de $f(b/R, \delta/R)$. En pointillés, loi de type plan (c.f. équation VI.29) au voisinage de la paroi solide.

VI.3.3 Particule excentrée

Pour une particule excentrée, tous les modes doivent être pris en compte. Numériquement, 29 modes $k \in [-14, 14]$ ont été retenus, les autres pouvant être négligés. L'intégration sur λR a été effectuée sur $[0, 30]$. On obtient ainsi une approximation de la fonction $f(b/R, \delta/R)$ telle que :

$$V_p^1 = \frac{a}{R} f\left(\frac{b}{R}, \frac{\delta}{R}\right) U \quad (\text{VI.39})$$

Elle est représentée figure VI.7. Pour $b = 0$, on retrouve la loi établie pour une particule sur l'axe. Pour $\delta = 0$, f est une fonction négative, croissante puis décroissante en fonction de b . L'extremum correspond à un minimum de force de friction sur la particule obtenu pour une excentricité $b/R = 0.4$. Le comportement asymptotique quand $b \rightarrow 1$ est donné par la loi de type plan VI.29 :

$$f\left(\frac{b}{R}, 0\right) \sim \frac{1}{1 - \frac{b}{R}} \mathcal{C}(0) \quad (\text{VI.40})$$

avec $\mathcal{C}(0) = -9/16$. Pour des grandes valeurs de δ/R , f est une fonction croissante de b/R qui change de signe pour $b/R \simeq 0.8$. Là encore, le comportement asymptotique est donné par VI.40 avec $\mathcal{C}(\infty) = 3/8$. Entre ces deux extrêmes, $f(b/R, \delta/R)$ est croissante, décroissante puis croissante en changeant de signe en fonction de b/R . La présence de glissement favorise la diffusion parallèle au voisinage de la paroi.

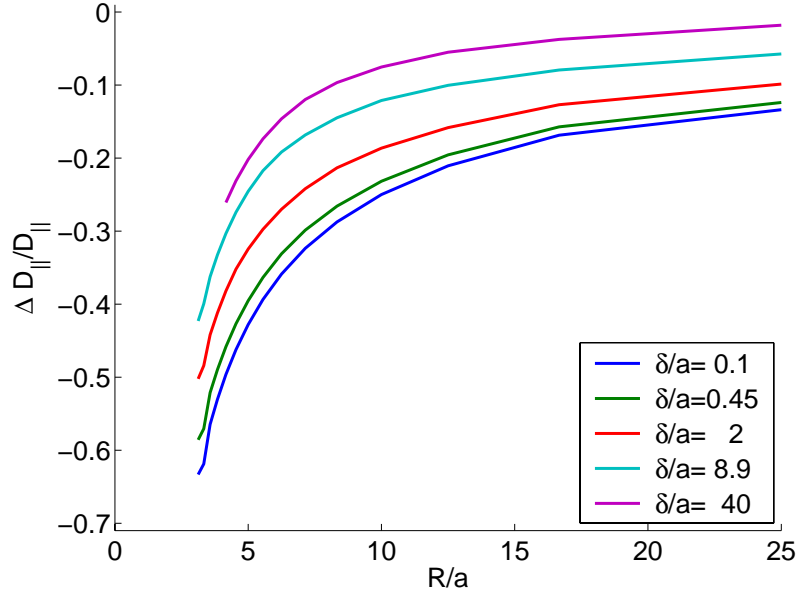


FIG. VI.8: Mobilité moyenne d'une particule dans un cylindre.

VI.3.4 Conséquences sur la mobilité moyenne.

La mobilité moyenne $\Lambda\left(\frac{a}{R}, \frac{\delta}{R}\right)$ dans la section du cylindre s'obtient à partir de l'équation VI.1 sous la forme réduite :

$$\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda_\infty} = \frac{\Lambda\left(\frac{a}{R}, \frac{\delta}{R}\right) - \Lambda_\infty}{\Lambda_\infty} = \frac{2\pi}{\pi\left(1 - \frac{a}{R}\right)^2} \int_0^{1 - \frac{a}{R}} \left[\frac{a}{R} f\left(\frac{b}{R}, \frac{\delta}{R}\right) \right] \frac{b}{R} d\frac{b}{R} \quad (\text{VI.41})$$

Elle est représentée figure VI.8. Qualitativement,

- le coefficient de diffusion confinée est toujours inférieur à celui dans le fluide tridimensionnel. En particulier, on ne retrouve pas l'augmentation de la diffusion avec le confinement aux grandes longueurs de glissement.
- à confinement fixé, la diffusion augmente avec la longueur de glissement. Les variations observées sont suffisamment importantes pour espérer pouvoir les caractériser expérimentalement.

Quantitativement, les calculs menant à l'équation VI.41 ne sont pas valables en raison de l'approximation sous-jacente $a/(R - b) \ll 1$ non vérifiée sur le bord de la section effective $b \in [0; R - a]$ (*c.f.* intégration dans l'équation VI.41). Cependant, on imagine que la surestimation de la mobilité de la particule dans notre calcul (au moins pour les faibles glissements) dépend de δ et qu'une caractérisation expérimentale du glissement est possible.

VI.4 Conclusion

L'approche hydrodynamique de l'estimation du coefficient de diffusion de particules dans un fluide confiné proposée par Almeras *et al* a été appliquée à la géométrie cylindrique. Cette

méthode, validée par comparaison avec des estimations de type éléments finis, montre un changement radical par rapport à la géométrie plane en raison de la nécessaire recirculation du fluide autour de la particule.

Les résultats obtenus restent approximatifs et une confirmation par des simulations de type éléments finis 3D est nécessaire. De tels calculs deviennent envisageables sous *FEMLAB*. Ils autoriseront des comparaisons avec des simulations de dynamique moléculaire pour lesquels l'emploi de la géométrie cylindrique permet de limiter le nombre d'atomes dans le système et les temps de calculs. Une validation expérimentale de la méthode est en cours au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures.

Chapitre VII

Applications industrielles

Au-delà des solutions classiques employées pour l'atténuation des vibrations d'une structure mécanique (amortisseurs hydrauliques, amortisseurs de Frahm [119], matériaux visco-élastiques), les récents développements portent sur l'introduction de systèmes actifs et l'intégration de dispositifs non linéaires. Parmi ceux-ci, on peut distinguer les systèmes dissipateurs tels ceux basés sur l'utilisation des propriétés particulières (plasticité, transformation de phases) de nouveaux matériaux comme les alliages à mémoire de forme [120, 121] ou les frotteurs en pieds d'aubes employés dans les moteurs d'avions [122, 123]. Les amortisseurs par chocs réalise un transfert énergétique des basses vers les hautes fréquences. Concernant les assemblages liquide non mouillant-matrices mésoporeuses le principe mise en jeu est celui du stockage de l'énergie, associé aux phénomènes de dissipation et redistribution.

Le point commun de ces systèmes est de fonctionner dans le régime inélastique des matériaux afin d'obtenir un comportement hystérétique. Idéalement :

- le matériau présente un hystérésis significatif sans sacrifier la raideur à faibles déformations.
- dans les conditions de sollicitation recommandées, ses propriétés amortissantes sont optimales.
- à grandes contraintes, la raideur augmente pour limiter les déformations.
- à la décharge, l'absence de contraintes ou déformations résiduelles (comportement super-élastique) permet de retrouver la géométrie initiale.

A la lumière de ces préconisations, l'intérêt manifesté par les divers groupes industriels de l'aéronautique, du transport ou du BTP pour les matériaux nanoporeux est tout à fait légitime.

Deux applications seront étudiées dans ce chapitre. La première concerne le développement d'amortisseur de vibrations pour les suspensions de moteurs d'avions. Réalisée dans le cadre d'une collaboration avec Snecma Moteurs et Airbus Industrie, cette étude a pour but d'évaluer les possibilités offertes par les matériaux nanoporeux pour atténuer les niveaux de contraintes subies par l'avion en situation de perte d'aube sur le moteur. Le second cas étudié porte sur la caractérisation de dispositifs type amortisseur de chocs pour le transport ferroviaire.

VII.1 Amortisseur mécanique

L'amortisseur mécanique imaginé à partir de la technologie nanoporeuse est un système double chambre présentant un comportement symétrique sans contrainte ni déformation résiduelle au repos (*c.f.* figure VII.1). Les matériaux nanoporeux employés présente un comportement hystérétique cyclique soit de type MCM 41 fonctionnalisés avec une intrusion et extrusion à haute pression soit de type SHP avec une extrusion basse pression. Pour chaque chambre, similaire aux prototypes de caractérisation (*c.f.* chapitre IV), la loi force-déplacement idéalisée comprend

- une phase de compression du liquide linéaire qui néglige la compressibilité du gaz dissous
- un palier d'intrusion dont la pente intègre l'influence de la dispersion de taille de pore et l'étendue dépend du volume poreux placé dans la chambre. Sans perte de généralités et par soucis de simplification des interprétations, on considèrera les pores calibrés et les paliers d'intrusion à force constante.
- un reprise de compression du liquide pour des grands déplacements
- une décompression, un palier d'extrusion et un retour à l'état initial à la détente.
- pour des déplacements négatifs, la détente de gaz dissous attribue une raideur nulle au système.

Le modèle mécanique équivalent est un ressort en série avec un élément non linéaire dont la caractéristique représente le cycle d'intrusion extrusion dans les matériaux. Pour un système double chambre têtes bêches avec la même quantité de matériaux dans chaque chambre, on obtient un comportement symétrique avec la raideur de compressibilité du liquide et les cycles d'intrusion-extrusion.

De tels systèmes double chambre ont déjà été proposés [8]. La conception fait appel à un certain nombre d'astuces pour limiter la pression dans le système (dimensionnement mécanique) et s'affranchir des spécificités de nos matériaux (échauffement, dilatation des volumes de liquide,). La principale concerne l'ajout d'un réservoir annexe de fluide sous pression qui permet de compléter le volume de fluide dans les chambres et recevoir les excès. Ces considérations n'ont pas été abordées ici et l'étude se basera sur la loi force déplacement symétrique idéalisée indépendante de la vitesse de sollicitation. Pour un fonctionnement en régime harmonique établi, la conception devra toutefois prendre en compte les phénomènes de piégeages de liquide et les variations de pressions d'intrusion et d'extrusion en fonction de la fréquence.

Les paramètres de conception sont principalement la section et la longueur des chambres. Elle relie la raideur du dispositif au coefficient de compressibilité de l'eau, les forces d'intrusion et d'extrusion aux pressions correspondantes et l'amplitude des déplacements à saturation au volume poreux. Des chambres à sections variables peuvent être envisagées. Elles offrent une plus grande liberté dans le choix des caractéristiques mécaniques de l'amortisseur (K_a , F_{int} , Z_{max}) afin d'optimiser les performances de l'amortisseur.

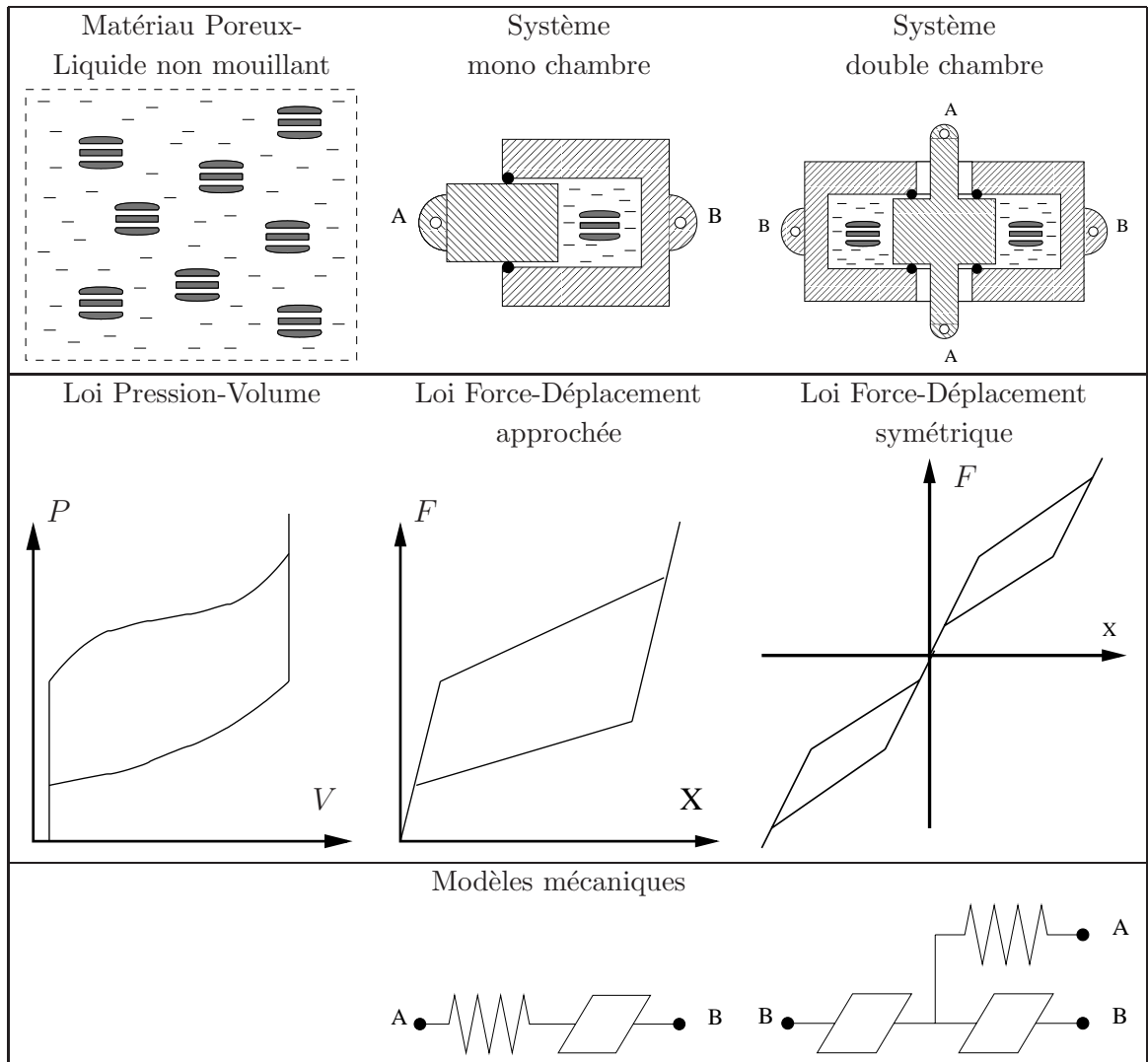


FIG. VII.1: Amortisseur mécanique basé sur la technologie nanoporeuse.

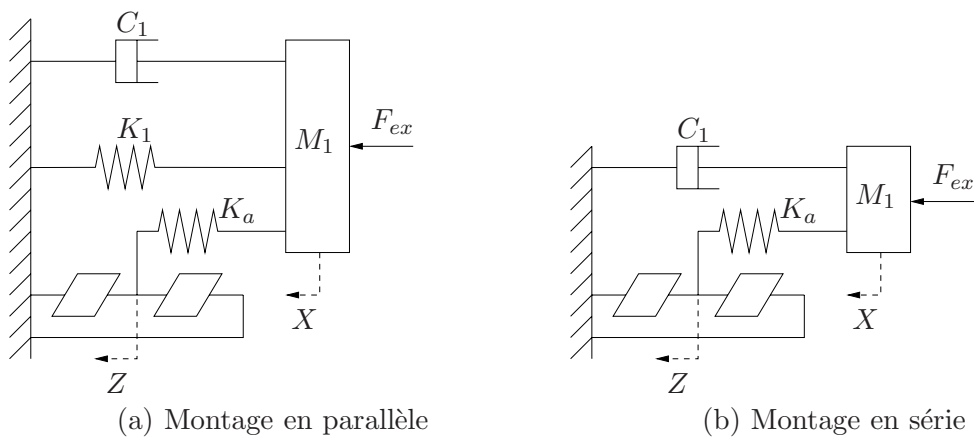


FIG. VII.2: Structures à 1 degré de liberté montées avec un amortisseur basé sur la technologie nanoporeuse.

Force à l'intrusion	F_{int}	9.42 kN
Force à l'extrusion	F_{ext}	1.57 kN
Déplacement Z maximum	Z_{max}	9.54 mm
Raideur de compressibilité	K_a	7.8 kN/mm
Masse	M_1	5000 kg
Coefficient d'amortissement	C_1	2500 kg/s
Raideur	K_1	20.0 kN/mm

TAB. VII.a: *Caractéristiques mécaniques du système à 1 ddl et de l'amortisseur nanoporeux non linéaire.*

VII.2 Amortisseurs de vibration

VII.2.1 Structures à 1 degré de liberté

Le comportement en régime vibratoire des amortisseurs a, dans un premier temps, été étudié sur des structures à 1 degré de liberté (ddl). Elles sont représentées figure VII.2. L'équation du mouvement est

$$M_1 \ddot{X} + C_1 \dot{X} + K_1 X + F_a = F_{ex} \quad (\text{VII.1})$$

où $K_1 = 0$ dans la configuration série. La force exercée sur la masse M_1 par l'amortisseur nanoporeux s'exprime à partir du degré de liberté non linéaire Z , correspondant au volume de liquide dans les matériaux poreux de chaque chambre, par

$$F_a = K_a(X - Z) \quad (\text{VII.2})$$

La force d'excitation F_{ex} est choisie sinusoïdale d'amplitude F_0 et de pulsation ω . Les caractéristiques des amortisseurs retenus pour cette section sont indiquées tableau VII.a de même que les valeurs de la masse, raideur et coefficient d'amortissement visqueux.

La résolution de l'équation VII.1 a été effectuée dans le domaine temporel suivant un schéma d'intégration implicite de type Newmark à pas constant dt et différence centrée [124]. Les conditions initiales sont définies en fonction de l'étude et la réponse harmonique est obtenue après l'amortissement du régime transitoire.

Amortisseur en série avec une masse

La réponse au voisinage de la résonance primaire d'une masse en série avec un amortisseur nanoporeux et excitée par une force extérieure est représentée figure VII.3. Réponse et excitation ont la même période. Les FRFs sont obtenues par continuité en augmentant et diminuant la fréquence depuis 0 jusqu'à 20 Hz. Aux faibles amplitudes, le degré de liberté Z est fixé et le système se comporte comme un système masse ressort de raideur K_a de pulsation de résonance $\sqrt{K_a/M} = 39.6 \text{ rad/s}$. Dans le régime inertiel, l'amortisseur nanoporeux fonctionne comme un écrêteur de force lorsque l'amplitude augmente. En régime élastique, deux solutions stables peuvent exister. L'une d'entre elles correspond à de grands déplacements. L'amortisseur fonc-

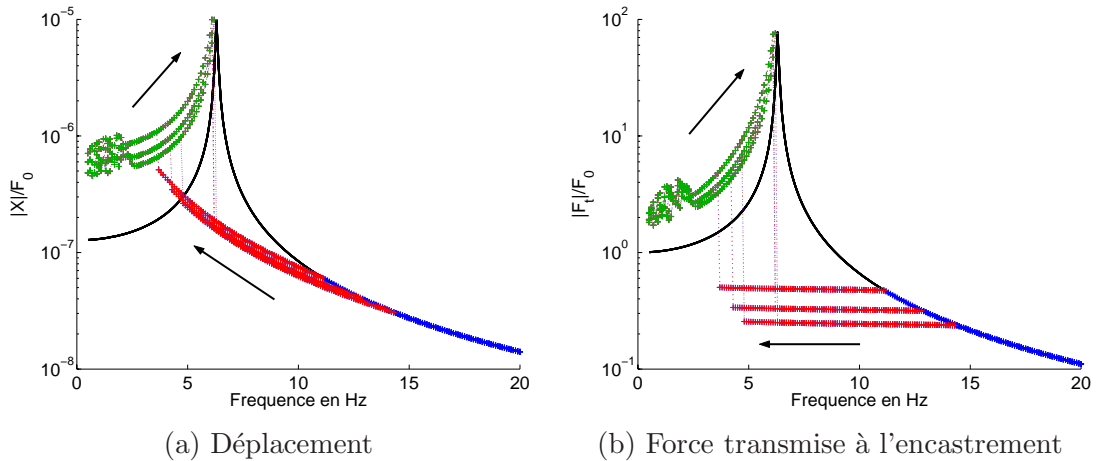


FIG. VII.3: Réponse au voisinage de la résonance primaire d'une masse en série avec un amortisseur nanoporeux pour $F_0 = 20 \text{ kN}$, $F_0 = 30 \text{ kN}$ et $F_0 = 40 \text{ kN}$. En noir, réponse d'un système masse-ressort de raideur K_a . En bleu : amortisseur en fonctionnement linéaire. En rouge amortisseur en fonctionnement non linéaire sans saturation. En vert amortisseur en fonctionnement non linéaire avec saturation.

tionne alors en régime de saturation et l'inertie acquise par la masse pendant la phase d'intrusion mène à des niveaux de forces élevés à l'encastrement.

D'autres solutions stables ont été identifiées, en particulier dans le régime inertiel (*c.f.* figure VII.4). Leur période est un multiple de la période d'excitation T_{ex} , contrairement aux résultats présentés figure VII.3. Théoriquement, de telles réponses sont tout à fait envisageables pour une non linéarité impaire dans le diagramme Force-Déplacement [125]. Des solutions $3 - T_{ex}$ et $5 - T_{ex}$ sont prédites. Seules celles $3T_{ex}$ -périodique ont pu être identifiées. Elles correspondent à des fonctionnements non linéaires en régime saturé ou non saturé de l'amortisseur. En régime non saturé, l'amplitude des vibrations est sensiblement égale à celle de la solution T_{ex} -périodique. La solution pour un fonctionnement en saturation disparaît lorsque la quantité de matériau nanoporeux dans les chambres de l'amortisseur est accrue. La solution T_{ex} -périodique représente donc assez bien le comportement de la structure en terme de niveaux vibratoires.

Amortisseur en parallèle

Pour un amortisseur monté en parallèle sur une structure masse-ressort, la raideur de compressibilité est choisie négligeable devant celle du système afin de ne pas profondément modifier les caractéristiques de la structure. Les résultats sont présentées figure VII.5. Ils sont très comparables à ceux obtenus sur des structures amorties par friction telles que les disques de roues aubagées ou les systèmes de freinage ou même les trains d'atterrissage d'avions [126, 122]. La réalisation d'amortisseurs de shimmy basés sur la technologie nanoporeuse a d'ailleurs été annoncée en Russie. Le comportement asymptotique est donné par ceux de systèmes masse-ressort de pulsation de résonance $\sqrt{K/M} = 63.2 \text{ rad/s}$ et $\sqrt{(K + K_a)/M} = 74.6 \text{ rad/s}$. Lorsque la force d'excitation augmente, l'amplitude relative maximum de la réponse diminue jusqu'à une valeur minimum puis augmente tandis que la fréquence associée diminue. L'optimum correspond

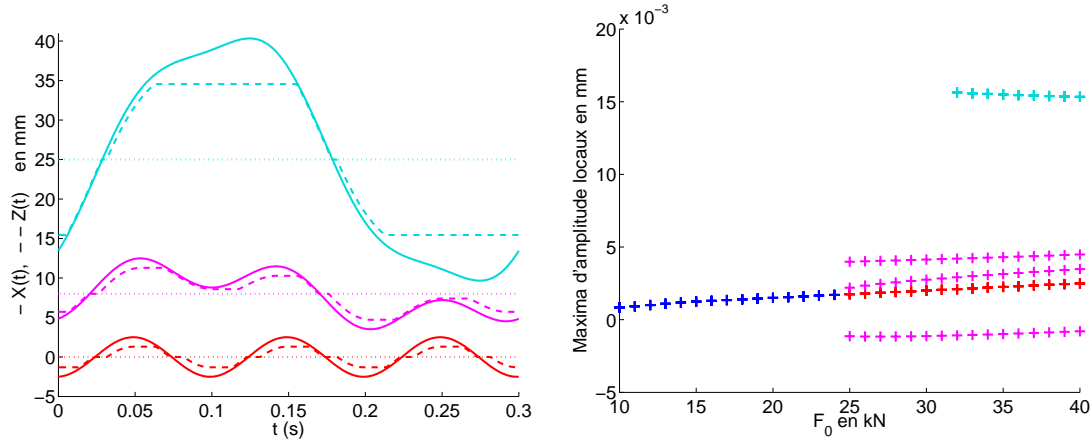


FIG. VII.4: Réponses sous harmoniques stables pour un système série à 1 ddl pour une fréquence d'excitation de 10 Hz. (a) Réponse temporelle pour $F_0 = 40$ kN. (b) Diagramme d'existence en fonction de F_0 . En bleue, réponse linéaire. En rouge, réponse non linéaire non saturée de même période que l'excitation. En magenta réponse non linéaire non saturée de période $T = 3 * T_{ex}$. En cyan réponse de période $T = 3 * T_{ex}$ avec amortisseur en régime de saturation.

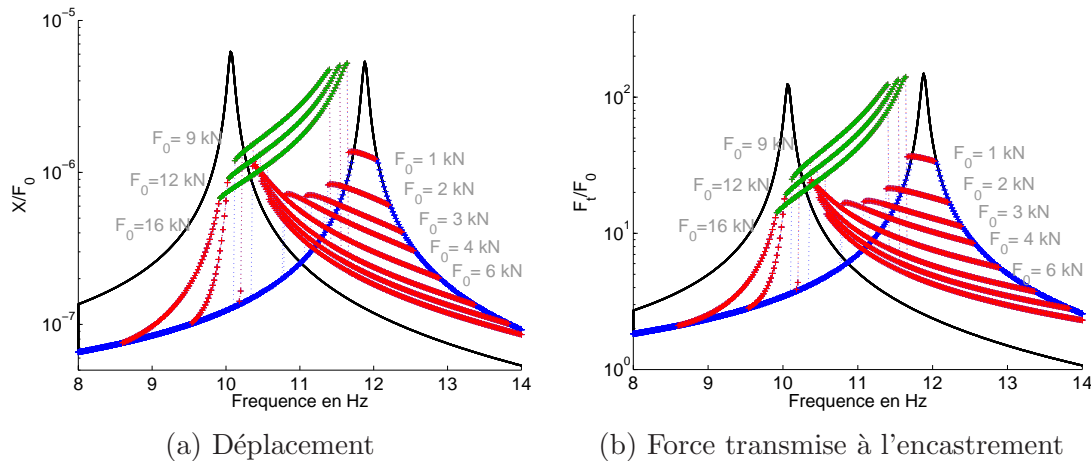


FIG. VII.5: Réponse d'un système masse-ressort en parallèle avec un amortisseur nanoporeux pour différents niveaux de forces. Légende identique à la figure VII.3.

à un fonctionnement de l'amortisseur à 50% en régime linéaire, 50 % en intrusion-extrusion. Seule une partie du volume poreux est alors utile. L'efficacité de l'amortisseur n'est donc pas proportionnelle à la quantité de matériaux amortissant placée dans les chambres. Lorsque la force d'excitation est trop importante, le régime de saturation est atteint et les niveaux de la réponse redeviennent important : le pouvoir amortissant est quasi nulle. Deux solutions stables sont alors mises en évidence, l'une à grande amplitude avec saturation, l'autre fortement amortie sans saturation : l'excès de matériau sert uniquement à éviter les comportements néfastes lors de la saturation.

VII.2.2 Modèle linéaire équivalent de l'amortisseur

Le comportement de l'amortisseur nanoporeux peut être caractérisé en première approximation par une loi linéaire équivalente de type amortissement structural. Utilisant la méthode de la balance harmonique [127] appliquée au premier ordre, la force de réaction d'un amortisseur seul encastré à une extrémité, en réponse à un déplacement imposé $W = W_0 \sin(\omega t)$, s'écrit :

$$F(t) = \mathcal{K}(W_0)W_0 \sin(\omega t) + \mathcal{H}(W_0)W_0 \cos(\omega t) \quad (\text{VII.3})$$

L'orthogonalité donne l'expression de \mathcal{K} et \mathcal{H} , indépendante de la fréquence, sous la forme :

$$\mathcal{K}(W_0) = \frac{1}{W_0} \frac{2}{T} \int_0^T F(t) \sin(\omega t) dt \quad (\text{VII.4})$$

$$\mathcal{H}(W_0) = \frac{1}{W_0} \frac{2}{T} \int_0^T F(t) \cos(\omega t) dt \quad (\text{VII.5})$$

L'évolution temporelle de la force est déterminée soit par intégration numérique, soit de manière analytique à partir des grandeurs caractéristiques de l'amortisseur F_{int} , F_{ext} , Z_{max} et K_a . Une telle expression autorise des études de sensibilité et d'optimisation sur les paramètres. La partie réelle de la raideur \mathcal{K} peut avantageusement être décomposée comme la somme de la raideur de compressibilité K_a et une valeur négative fonction de l'amplitude W_0 représentant la perte de raideur.

Les lois obtenues sont représentées figure VII.6. Elles permettent de retrouver qualitativement les comportements observés sur les systèmes à 1 ddl. Pour des faibles amplitudes, on retrouve la raideur de compressibilité sans amortissement. Lorsque l'amplitude augmente, l'amortissement passe par une valeur maximale obtenue pour W_0 vérifiant :

$$F_{int} = \frac{1}{2} K_a W_0 \quad (\text{VII.6})$$

indépendamment de la force d'extrusion F_{ext} . Le maximum atteint est proportionnel à l'hystérésis. Réciproquement, pour une valeur fixée de l'amplitude, le rapport F_{int}/K_a optimal définit des règles de conception de l'amortisseur en terme de dimensions de la chambre de compression et de caractéristiques poreuses. Quantitativement, l'amplitude des vibrations déterminée par résolution de l'équation non linéaire :

$$(-\omega^2 M_1 + i\omega C_1 + K_1 + \mathcal{K}(W_0) + i\mathcal{H}(W_0))W_0 e^{i\theta} = F_0 \quad (\text{VII.7})$$

écrite en norme s'accorde très bien avec les résultats de l'intégration temporelle pour la solution de même période que l'excitation.

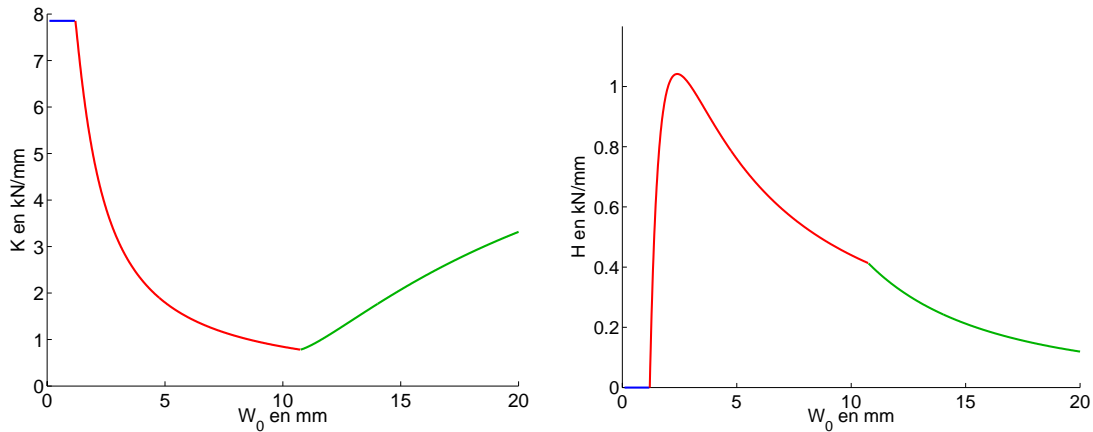


FIG. VII.6: *Raideur linéaire équivalente pour l'amortisseur nanoporeux référencé tableau VII.a. Légende identique à la figure VII.3.*

VII.2.3 Application au système Aile-Mât-Moteur

Contexte technologique

Les nouvelles normes de confort et de sécurité dans l'aéronautique imposent une réduction des nuisances subies par les passagers. Afin de réduire le bruit et les vibrations à l'intérieur de la cabine et dans le poste de pilotage simultanément à un gain de poids, une analyse des quatre phénomènes physiques de base de la synthèse vibro-acoustique est indispensable :

- la génération d'énergie vibratoire aux sources (écoulement turbulent, moteur, équipements)
- l'amplification dynamique induite par la résonance
- la transmission par propagation ondulatoire
- la filtration des flux de forces et d'énergie aux liaisons

Les progrès recherchés passe par une intervention sur l'un ou plusieurs de ces quatre phénomènes dynamiques.

Au niveau du moteur, l'énergie vibratoire structurelle provient de trois types de sollicitation aux plages de fréquences caractéristiques [128] :

- les forces aéroélastiques et de fluctuation de poussée qui induisent des mouvements d'ensemble du moteur à des fréquences relativement basses.
- les forces de balourd des parties tournantes du moteur de l'ordre du kN pour des fréquences de 50 à 80 Hz.
- les excitations exceptionnelles provoquées par une perte d'aube. Le moteur alors en régime d'avarie est mis en rotation par le flux d'air le traversant. La fréquence de rotation est de 15 Hz environ, pour des forces de balourd de plusieurs dizaines de kN.

Ces sources sont prépondérantes au décollage et en régime de croisière par rapports aux bruits engendrés par la cellule (fuselage, voilure et trains d'atterrissage).

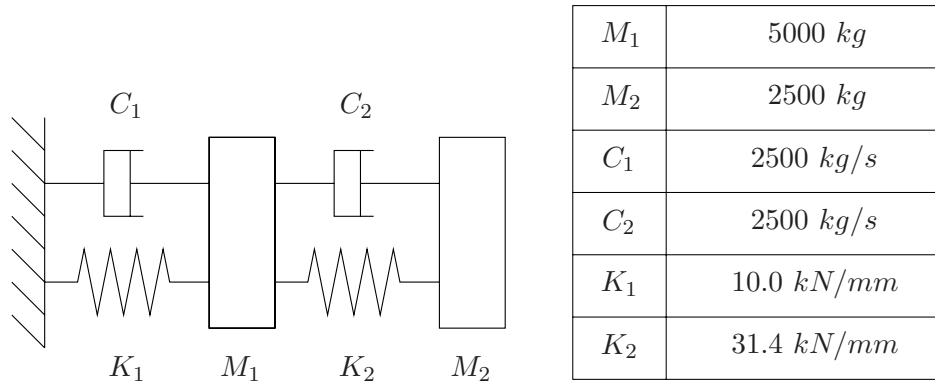


FIG. VII.7: *Modèle aile-mât-moteur à 2 ddl.*

Les avions étant des structures mécaniques de grandes tailles, les premiers modes de résonance ont des fréquences caractéristiques relativement basses. En particulier, tous les modes d'ensembles sont inférieurs à 40 Hz (références : campagnes d'essais menées sur des A300 et A310 de la famille Airbus [129]). Au-dessus, la densité modale est importante et des résonances du mât (pièce assurant la liaison entre le moteur et la voilure) ont été relevées vers 60-70 Hz. De manière générale, les plages du régime moteur coïncident inévitablement avec des modes locaux. Le fuselage se comporte alors comme un récepteur extrêmement sensible aux vibrations en provenance de la voilure et de forts couplages entre modes acoustiques dans la cabine et structuraux ont été clairement mis en évidence.

Afin d'atténuer les niveaux vibratoires et l'énergie acoustique rayonnée dans la cabine, diverses solutions ont été proposées. Elles consistent à améliorer les solutions passives existantes ou à mettre en place des procédures de contrôle actif utilisant des contre-sources acoustiques ou structurales. P. Vannier [128] a par exemple étudié la faisabilité d'actionneurs hydrauliques actifs pour réduire le pic de bruit moteur à 50 Hz.

L'utilisation des assemblages matériau poreux-liquide non mouillant est envisagée pour la filtration des niveaux élevés de force transmise au fuselage en régime de perte d'aube. Cette solution technologique passive présente l'avantage de dissiper une grande quantité d'énergie dans un faible volume avec une grande raideur. Le mode de torsion du système aile-mât-moteur à 5 Hz se comporte comme un amplificateur de contraintes. L'utilisation en conditions d'écrêteur de force de nos amortisseurs est alors tout à fait pertinente.

Modèle à 2 ddl

A défaut d'informations plus précises sur la structure, une première approche a été effectuée sur un modèle à 2 degrés de liberté. Le système est représenté par deux masses M_1 et M_2 correspondant respectivement à l'aile et au moteur (*c.f.* figure VII.7). Le mât est représenté par une raideur, son inertie est négligée. Les raideurs sont choisies pour obtenir un premier mode de vibration vers 5-6 Hz et le second supérieur à 20 Hz. L'amortisseur non-linéaire est placé en série entre l'aile et le moteur (*c.f.* figure VII.8)

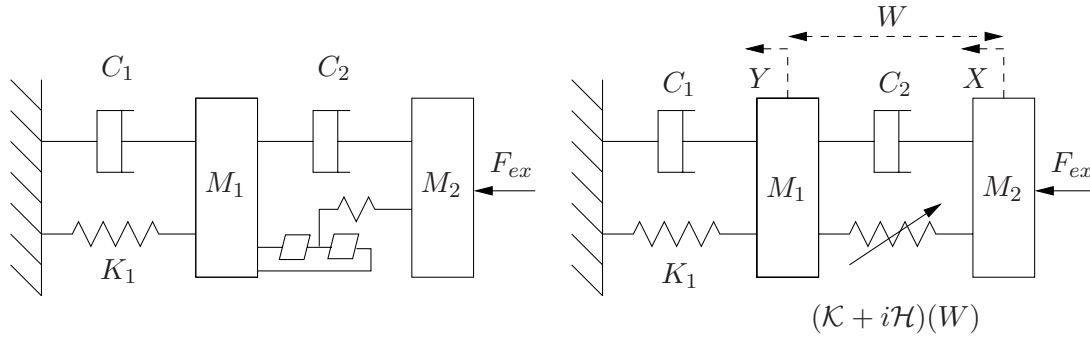


FIG. VII.8: Modèle aile-mât-moteur non linéaire à 2 ddl.

Force à l'intrusion	F_{int}	21.20 kN
Force à l'extrusion	F_{ext}	3.54 kN
Déplacement Z maximum	Z_{max}	10.61 mm
Raideur de compressibilité	K_a	35.3 kN/mm
		17.6 kN/mm
		8.8 kN/mm

TAB. VII.b: Caractéristiques des amortisseurs nanoporeux non linéaires.

Dans l'approximation de première harmonique, la loi de comportement du système s'écrit en notation complexe sous la forme :

$$\left(-\omega^2 \begin{bmatrix} M_2 & 0 \\ 0 & M_1 \end{bmatrix} + i\omega \begin{bmatrix} C_2 & -C_2 \\ -C_2 & C_2 + C_1 \end{bmatrix} + \dots \right. \\ \left. + \begin{bmatrix} \mathcal{K}(W_0) + i\mathcal{H}(W_0) & -(\mathcal{K}(W_0) + i\mathcal{H}(W_0)) \\ -(\mathcal{K}(W_0) + i\mathcal{H}(W_0)) & K_1 + \mathcal{K}(W_0) + i\mathcal{H}(W_0) \end{bmatrix} \right) \begin{Bmatrix} X \\ Y \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} F_0 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (\text{VII.8})$$

où $W_0 = |X - Y|$ est l'amplitude des déplacements relatifs aux de l'amortisseur (la phase sera notée θ). Nous négligeons ici les effets gyroscopiques dûs à la rotation du rotor. Une réduction de Craig-Bampton donne une expression de la forme

$$A(W_0)W_0e^{i\theta} = F_0 \quad (\text{VII.9})$$

très similaire à celle obtenue pour 1 ddl (*c.f.* équation VII.7). En écrivant l'égalité des normes, on obtient une équation non linéaire d'une seule variable dont les zéros peuvent être recherchés par l'algorithme *Hybrid-Powell* basé sur une méthode de Newton-Raphson [130, 123]. On en déduit alors le déphasage entre W et la force d'excitation, et par suite X et Y .

L'amplitude de la force transmise à l'encastrement F_t et celle du déplacement relatif $W = X - Y$ sont représentées figure VII.9 en fonction de la force de balourd pour différentes valeurs de la raideur de compressibilité K_a et à force d'intrusion et d'extrusion de l'amortisseur constantes. La fréquence d'excitation est 15 Hz. La force d'excitation correspond à un balourd de quelques kilogrammes à quelques dizaines de centimètres de l'axe de rotation du moteur (régime perte d'aube). Le comportement en régime écreteur de force est caractéristique. Lorsque la force augmente, les 2 masses se déphasent et l'amplitude du mouvement relatif augmente pour augmenter l'énergie dissipée. Ces résultats ont été confirmés par une intégration temporelle.

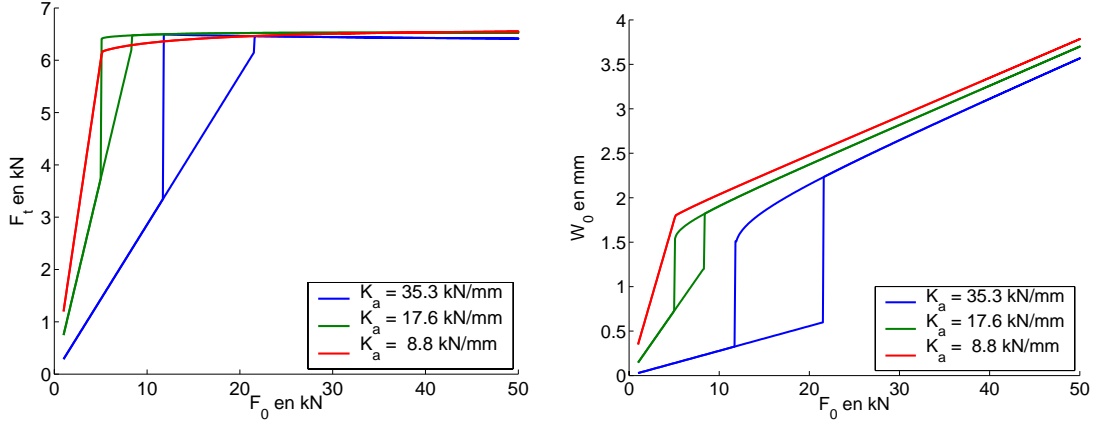


FIG. VII.9: Amplitude de la force transmise à l'encastrement et du déplacement relatif W en fonction de la force de balourd F_0 pour différentes raideurs de compressibilité K_a de l'amortisseur référencé tableau VII.b. La fréquence de l'excitation vaut $f_{ex} = 15$ Hz.

Modèle à N ddls

Dans le cas général, lorsque le mât est équipé de plusieurs amortisseurs nanoporeux, la méthode de calcul présentée ci-dessus n'est plus valable. Les déphasages des divers amortisseurs par rapport à l'excitation sont alors dépendant du fonctionnement non-linéaire globale du système. Le comportement est déterminé par une approche de type décomposition en série de fourier qui sera présentée pour un modèle à N degrés de liberté.

L'équation du mouvement du système aile-mât-moteur assimilé à une structure élastique à N ddls montée avec des amortisseurs nanoporeux en série et soumise à des forces d'excitation extérieures de type balourd en perte d'aubes est donnée par :

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{U}} + \mathbf{C}\dot{\mathbf{U}} + \mathbf{K}\mathbf{U} + \mathbf{F}_a = \mathbf{F}_{ex} \quad (\text{VII.10})$$

où \mathbf{M} , \mathbf{K} , \mathbf{C} sont les matrices de masse, raideur et amortissement visqueux de la structure, \mathbf{U} , $\dot{\mathbf{U}}$, $\ddot{\mathbf{U}}$ les vecteurs déplacements vitesses accélérations des ddls, \mathbf{F}_{ex} le vecteur des forces extérieures harmoniques et \mathbf{F}_a le vecteur des forces non-linéaires des amortisseurs. Là encore nous négligeons les effets gyroscopiques dûs à la rotation du moteur. En régime stationnaire harmonique, l'expansion de Fourier du déplacement s'écrit :

$$\mathbf{U}(t) = \sum_{k=1}^{\infty} \mathbf{U}_k^c \cos(k\omega t) + \sum_{k=1}^{\infty} \mathbf{U}_k^s \sin(k\omega t) \quad (\text{VII.11})$$

La méthode de balance harmonique [131, 132, 133, 134] pour N_h harmoniques retenues commence par l'écriture du vecteur multiharmonique pour les déplacements (resp. forces d'excitation

et d'amortissement) sous la forme

$$\tilde{\mathbf{U}} = \begin{Bmatrix} \mathbf{U}_1^c \\ \mathbf{U}_1^s \\ \vdots \\ \mathbf{U}_{N_h}^c \\ \mathbf{U}_{N_h}^s \end{Bmatrix} \quad (\text{VII.12})$$

L'équation VII.10 se réécrit alors dans le domaine fréquentiel sous la forme [122, 135, 136]

$$\mathbf{\Lambda} \tilde{\mathbf{U}} + \tilde{\mathbf{F}}_a = \tilde{\mathbf{F}}_{ex} \quad (\text{VII.13})$$

avec

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{bmatrix} \ddots & & \mathbf{0} \\ & \mathbf{\Lambda}_k & \\ \mathbf{0} & & \ddots \end{bmatrix} \quad \text{avec} \quad \mathbf{\Lambda}_k = \begin{bmatrix} -k^2\omega^2\mathbf{M} + \mathbf{K} & k\omega\mathbf{C} \\ k\omega\mathbf{C} & -k^2\omega^2\mathbf{M} + \mathbf{K} \end{bmatrix}$$

On obtient la description du champ de déplacement par résolution de ce système non linéaire de $2N$ équations à $2N$ inconnues.

Afin de simplifier la résolution, le système non linéaire peut être réduit. Une première opération consiste à le réduire suivant la méthode de Craig-Bampton sur les ddls non linéaires. En notant **ln** les ddls linéaires et **nl** ceux non linéaires, les équations peuvent être réorganisées sous la forme :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{\Lambda}_{ln,ln} & \mathbf{\Lambda}_{ln,nl} \\ \mathbf{\Lambda}_{nl,ln} & \mathbf{\Lambda}_{nl,nl} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \tilde{\mathbf{U}}_{ln} \\ \tilde{\mathbf{U}}_{nl} \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} \mathbf{0} \\ \tilde{\mathbf{F}}_{a,nl} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \tilde{\mathbf{F}}_{ex,ln} \\ \tilde{\mathbf{F}}_{ex,nl} \end{Bmatrix} \quad (\text{VII.14})$$

Par définition, $\tilde{\mathbf{F}}_{a,ln} = \mathbf{0}$. En posant la matrice de raideur réduite et le vecteur de forces extérieures réduit

$$\begin{aligned} \mathbf{\Lambda}_{red} &= \mathbf{\Lambda}_{nl,nl} - \mathbf{\Lambda}_{nl,ln} \mathbf{\Lambda}_{ln,ln}^{-1} \mathbf{\Lambda}_{ln,nl} \\ \tilde{\mathbf{F}}_{red} &= \tilde{\mathbf{F}}_{ex,nl} - \mathbf{\Lambda}_{nl,ln} \mathbf{\Lambda}_{ln,ln}^{-1} \tilde{\mathbf{F}}_{ex,ln} \end{aligned}$$

l'équation VII.14 devient

$$\mathbf{\Lambda}_{red} \tilde{\mathbf{U}}_{nl} + \tilde{\mathbf{F}}_{a,nl} = \tilde{\mathbf{F}}_{red} \quad (\text{VII.15})$$

$$\tilde{\mathbf{U}}_{ln} = \mathbf{\Lambda}_{ln,ln}^{-1} \left(\tilde{\mathbf{F}}_{ex,ln} - \mathbf{\Lambda}_{ln,nl} \tilde{\mathbf{U}}_{nl} \right) \quad (\text{VII.16})$$

Une seconde réduction peut être envisagée. Elle consiste à écrire le système d'équations en fonction des déplacements relatifs des ddls non linéaires. En notant **ref** et **obs** les ddls références et observés, les équations peuvent être réorganisées sous la forme :

$$\begin{Bmatrix} \tilde{\mathbf{U}}_{nl,obs} \\ \tilde{\mathbf{U}}_{nl,ref} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{obs,obs} & \mathbf{S}_{obs,ref} \\ \mathbf{S}_{ref,obs} & \mathbf{S}_{ref,ref} \end{bmatrix} \left(\begin{Bmatrix} \tilde{\mathbf{F}}_{red,obs} \\ \tilde{\mathbf{F}}_{red,ref} \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} \tilde{\mathbf{F}}_{a,nl,obs} \\ -\tilde{\mathbf{F}}_{a,nl,obs} \end{Bmatrix} \right) \quad (\text{VII.17})$$

où $\mathbf{S} = \Lambda_{\text{red}}^{-1}$ et $\tilde{\mathbf{F}}_{\text{a,nl,ref}} = -\tilde{\mathbf{F}}_{\text{a,nl,obs}}$. En posant

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_r &= \tilde{\mathbf{U}}_{\text{nl,obs}} - \tilde{\mathbf{U}}_{\text{nl,ref}} \\ \Lambda_r &= [\mathbf{S}_{\text{ref,ref}} + \mathbf{S}_{\text{obs,obs}} - \mathbf{S}_{\text{obs,ref}} - \mathbf{S}_{\text{ref,obs}}]^{-1} \\ \tilde{\mathbf{F}}_r &= \Lambda_r \left((\mathbf{S}_{\text{obs,obs}} - \mathbf{S}_{\text{ref,obs}}) \tilde{\mathbf{F}}_{\text{red,obs}} - (\mathbf{S}_{\text{ref,ref}} - \mathbf{S}_{\text{obs,ref}}) \tilde{\mathbf{F}}_{\text{red,ref}} \right) \end{aligned}$$

l'équation VII.17 devient

$$\Lambda_r \tilde{\mathbf{U}}_r + \tilde{\mathbf{F}}_{\text{a,nl,obs}} = \tilde{\mathbf{F}}_r \quad (\text{VII.18})$$

Diverses méthodes ont été proposées pour résoudre cette équation. Elles sont de types duales [122] ou de pénalités (et assimilées) [130]. Elles sont toutes basées sur l'utilisation finale d'un algorithme de Newton-Raphson ou dérivé.

Modes non linéaires

Afin d'aller plus loin dans la description du système en régime d'avarie, une analyse fréquentielle est indispensable. Pour des systèmes linéaires, celle-ci est obtenue à partir des modes propres. Ils constituent une base normale de l'espace des solutions qui permet de synthétiser la réponse en régime forcé par superposition. Une telle méthode n'est plus envisageable en présence de non linéarité en raison du couplage entre les modes. Sa simplicité et son efficacité la rendent toutefois très intéressante et de nombreux auteurs ont cherchés à obtenir une description équivalente d'un système non linéaire [125, 127]. Leurs travaux ont abouti à la définition des modes non linéaires [137, 138, 139].

Revenons à l'équation du mouvement VII.10 pour un système dynamique à N ddl non linéaire. Lorsque l'amortissement visqueux est négligeable, les modes propres du système libre associé

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{U}} + \mathbf{K}\mathbf{U} = \mathbf{0} \quad (\text{VII.19})$$

sont définis par leur pulsations propres $\{\omega_j\}$ et déformées propres Φ_j tels que

$$[\mathbf{K} - \omega_j^2 \mathbf{M}] \Phi_j = \mathbf{0} \quad j = 1, \dots, N \quad (\text{VII.20})$$

avec les propriétés d'orthogonalité classiques

$${}^t \Phi_i \mathbf{M} \Phi_j = \delta_{ij} \quad (\text{VII.21})$$

$${}^t \Phi_i \mathbf{K} \Phi_j = \delta_{ij} \omega_i^2 \quad (\text{VII.22})$$

$$(\text{VII.23})$$

Les oscillations libres suivant chacun des modes sont données par

$$\mathbf{U}(t) = q_j(t) \Phi_j \quad (\text{VII.24})$$

$$q_j(t) = Q_j \cos(\omega_j t) \quad (\text{VII.25})$$

En présence de non linéarité, la matrice de raideur dépend des déformations relatives et de leurs amplitudes. C'est immédiat dans le cas d'une non linéarité cubique [125], il en est de même pour notre cas dans le cadre de l'approximation de première harmonique et celle des modes réels (seule les composantes \mathcal{K} des raideurs sont prises en compte). Le problème modal non linéaire lorsqu'on néglige l'amortissement est alors de la forme [126, 140, 141] :

$$[\mathbf{K} + \mathbb{K}(Q_j \bar{\Phi}_j) - \bar{\omega}_j^2(Q_j \bar{\Phi}_j) \mathbf{M}] \bar{\Phi}_j = \mathbf{0} \quad (\text{VII.26})$$

avec

$${}^t \bar{\Phi}_i \mathbf{M} \bar{\Phi}_j = \delta_{ij} \quad (\text{VII.27})$$

$$\mathbf{U}(t) = q_j(t) \bar{\Phi}_j \quad (\text{VII.28})$$

$$q_j(t) = Q_j \cos(\bar{\omega}_j t) \quad (\text{VII.29})$$

$\mathbb{K}(Q_j \bar{\Phi}_j)$ est la matrice des raideurs non linéaires du système. Sa résolution est en général effectuée par itération à l'aide d'une procédure de type Newton-Raphson sur les variables que sont la fréquence et les amplitudes de $N - 1$ ddls, la dernière étant fixée par la condition de normalisation. Les modes non linéaires $\bar{\Phi}_j$ constituent une famille de solutions périodiques particulières possédant certaines analogies avec les modes linéaires. Mais le principe de superposition n'est en général plus valable. Leur principal intérêt est de condenser dans un seul mode (et donc un seul ddl) le comportement dynamique de la structure non linéaire, plutôt que d'effectuer une projection sur la base modale linéaire avec un grand nombre de modes. La mise en place de méthodes de sous-structuration pour des structures de grandes dimensions est alors grandement simplifiée [126].

En présence d'amortissement dans la structure, un passage dans l'espace d'état est nécessaire. On pose :

$$\mathbf{V} = \begin{Bmatrix} \mathbf{U} \\ \dot{\mathbf{U}} \end{Bmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{bmatrix} \mathbf{C} & \mathbf{M} \\ \mathbf{M} & \mathbf{0} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{K} + \mathbb{K}(\mathbf{U}) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{M} \end{bmatrix} \quad (\text{VII.30})$$

et le problème modal non linéaire associé s'écrit

$$[\mathbf{B}(Q_j \bar{\Psi}_j) + \bar{s}_j(Q_j \bar{\Psi}_j) \mathbf{A}] \bar{\Psi}_j = \mathbf{0} \quad (\text{VII.31})$$

où $\bar{s}_j(Q_j \bar{\Psi}_j)$ et $\bar{\Psi}_j$ sont les valeurs propres et vecteurs propres complexes des modes non linéaires. Ils correspondent à une vibration amortie et une déphasage des ddls entre eux.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour synthétiser la réponse forcée d'un système non linéaire à l'aide des modes non linéaires. La plus simple est celle dite *single non-linear mode method* [125]. Elle suppose qu'au voisinage de la résonance, un mode non linéaire est prépondérant. Dans l'hypothèse de faibles forces de dissipation, la réponse pourra être considérée proche du mode non-linéaire réel, tant en déformée qu'en fréquence caractéristique. Seul un déphasage entre l'excitation et la réponse globale est à prendre en compte.

Dans ces conditions, partant de l'équation

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{U}} + \mathbf{C}\dot{\mathbf{U}} + \mathbf{K} + \mathbb{K}(\mathbf{U})\mathbf{U} + \frac{1}{\omega} \mathbb{H}(\mathbf{U})\dot{\mathbf{U}} = \mathbf{F}_{\text{ex}}^0 \cos(\omega t) \quad (\text{VII.32})$$

où $\mathbb{K}(U)$ et \mathbb{H} sont les matrices de raideur et d'amortissement hystérétique non linéaire, on cherche la solution sous la forme :

$$\mathbf{U}(t) \simeq \bar{\Phi}_j Q_j \cos(\omega t + \theta_j) \quad (\text{VII.33})$$

La méthode de Ritz fournit les $2N$ conditions d'orthogonalité :

$$(\mathbf{K} + \mathbb{K}(Q_j \bar{\Phi}_j) - \omega^2 \mathbf{M}) Q_j \bar{\Phi}_j = \mathbf{F}_{\text{ex}}^0 \cos(\theta_j) \quad (\text{VII.34})$$

$$(\mathbf{C}\omega + \mathbb{H}(Q_j \bar{\Phi}_j)) Q_j \bar{\Phi}_j = \mathbf{F}_{\text{ex}}^0 \sin(\theta_j) \quad (\text{VII.35})$$

En prémultipliant ces équations par ${}^t \bar{\Phi}_j$ et en utilisant la condition de normalisation VII.27, on obtient l'amplitude modale complexe non-linéaire

$$Q_j e^{i\theta_j} = \frac{{}^t \bar{\Phi}_j \mathbf{F}_{\text{ex}}^0}{\bar{\omega}_j^2 (Q_j \bar{\Phi}_j) - \omega^2 + i(\omega {}^t \bar{\Phi}_j \mathbf{C} \bar{\Phi}_j + {}^t \bar{\Phi}_j \mathbb{H}(Q_j \bar{\Phi}_j) \bar{\Phi}_j)} \quad (\text{VII.36})$$

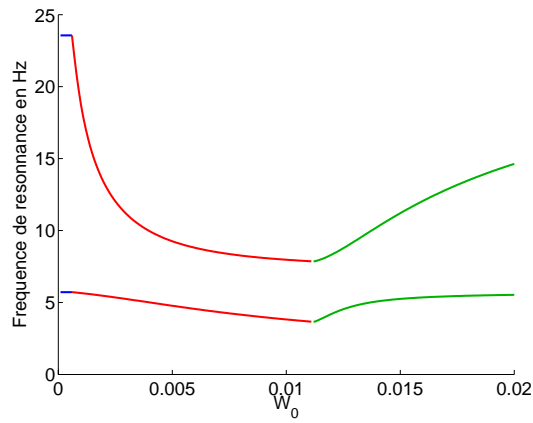
Parmi les autres méthodes d'analyse des systèmes non linéaires, celle des variétés invariantes proposée par Shaw et Pierre [142, 143, 144] s'avère la plus prometteuse. Elle décrit les modes non linéaires en terme de variété invariante à l'aide d'une transformation non linéaire qui intègre l'ensemble des non linéarités présentes dans la structure. Les techniques de variétés centrées [145, 146] associées à celles des formes normales [147] utilisent la description du système dynamique au voisinage des points de quasi-équilibre pour réduire les équations à la description la plus simple. La méthode des approximants rationnels s'appuie quant à elle sur une approximation de Padé des non linéarités pour simplifier la résolution [148].

Dans la suite de cette section, nous nous contenterons d'une première approche en utilisant la méthode proposée par Stupnicka pour décrire le comportement du système simplifié à 2 ddl en régime non linéaire.

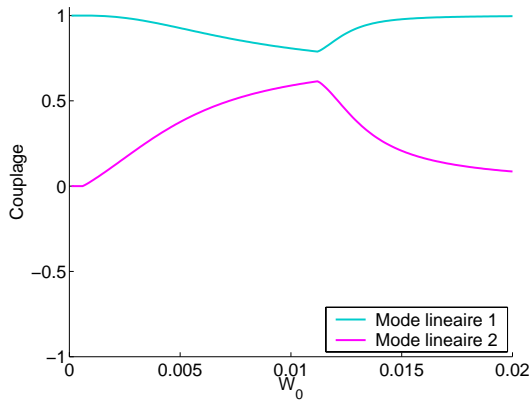
Modes non linéaires : modèle à 2 ddl

Pour un système à une seule non linéarité tel que le système aile-mât-moteur représenté figure VII.8, les modes et fréquences propres non linéaires ne dépendent que de l'amplitude W_0 du ddl non linéaire W . Les fréquences de résonances des modes non linéaires sont représentés figure VII.10. Le premier mode correspond à un mouvement en phase des 2 masses, le second à un mouvement en opposition de phase qui mène à de grandes valeurs de W_0 . On retrouve les 3 phases de fonctionnement de l'amortisseur en régime linéaire, en régime non linéaire et en saturation. La projection des modes non linéaires sur la base des modes linéaires obtenus pour de faibles valeurs de W_0 montre un couplage maximum de 60% entre le deuxième mode non linéaire et le premier mode linéaire. L'estimation du comportement dynamique de la structure à l'aide des modes non linéaires est améliorée de 60% par rapport à une représentation sur la base modale linéaire.

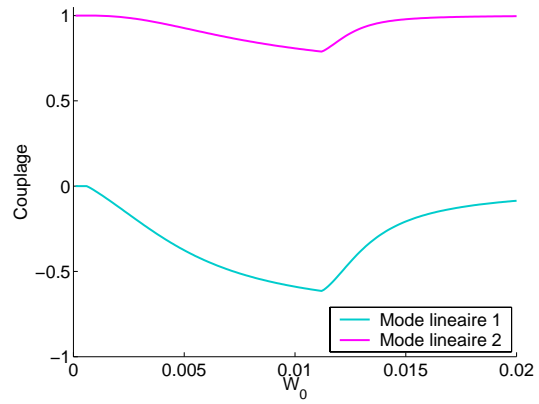
L'amplitude modale du second mode non linéaire dans l'approximation du *single non linear mode* est représentée figure VII.11 pour différents niveaux de forces d'excitation. Les résultats sont en parfait accord avec les intégrations temporelles approchées au premier harmonique.



(a) Fréquence de résonance



(b) Mode non linéaire 1



(c) Mode non linéaire 2

FIG. VII.10: (a) Fréquence de résonances des modes non linéaires de la structure aile-mât-moteur à 2 ddls représentées figure VII.8. (b) et (c) Projection des modes non linéaires sur la base des modes linéaires.

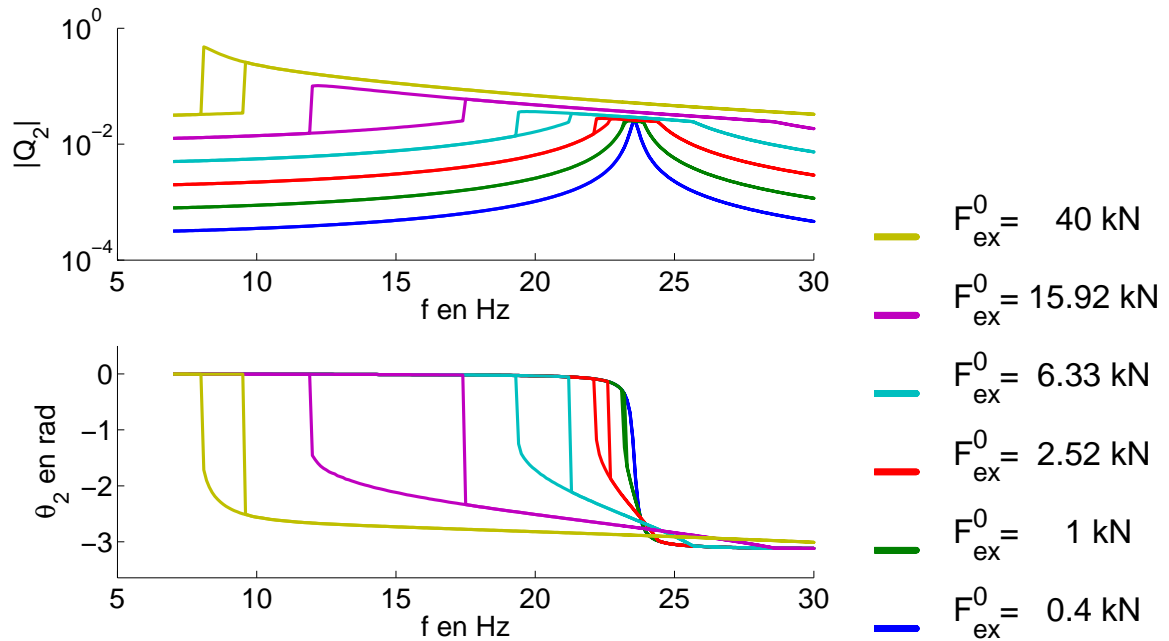


FIG. VII.11: *Amplitude modale du second mode non linéaire en réponse forcée selon la single non-linear mode method.*

C'est le cas de manière générale lorsque les résonances sont assez éloignées. Lorsque celles-ci se rapprochent, une méthode de type modes couplés est nécessaire [126].

VII.2.4 Conclusion

Cette étude simple montre l'intérêt des amortisseurs basés sur la technologie nanoporeuse pour l'atténuation des nuisances générées en configuration de perte d'aubes. Le comportement du système pour un montage en écrêteur de force peut être appréhendé par les techniques classiques de dynamique non linéaire. Toutefois, une étude plus fine est indispensable. Du point de vue du système, la dynamique très riche des structures aéronautiques aux fréquences inférieures à 15 Hz doit inévitablement être prise en compte à partir d'un modèle plus complet de l'ensemble aile-mât-moteur. Au niveau de l'intégration, une analyse systémique est indispensable pour définir un cahier des charges de l'amortisseur en accord avec les règles de conception. Les avantages de cette solution technologique ne pourront être quantifier qu'à ce prix.

VII.3 Amortisseurs de chocs

VII.3.1 Contexte technologique

Le 28 septembre 1988, le TGV Grenoble-Paris heurte à 110 km/h un transport exceptionnel (80 T) bloqué sur un passage à niveau à Voiron (Isère). Le choc fut très violent à cause de la masse du poids-lourd et les circonstances de l'accident parmi les pires envisageables. Il fait

maintenant office de référence. La conception particulière des rames TGV a permis au train de rester en ligne sans dérailler et de limiter le nombre de victimes [149].

Au delà de la prévention et des concepts de sécurité active (signalisation, contrôle de vitesse, espacement,..), la sécurité passive présente depuis peu un regain d'intérêt. Plutôt que de combler d'éventuelles lacunes, elle a pour vocation de compléter les systèmes de sécurité existants pour limiter les dommages en cas de collision. Elle consiste à prendre en compte, dès la conception d'une rame TGV, le risque d'accident en définissant des zones déformables d'absorption d'énergie et des zones de survie indéformables pour les voyageurs. Le concept retenu est celui de fusibilité progressive. Différents éléments jouent successivement le rôle d'amortisseur suivant un scénario pré-établi et en fonction de l'énergie totale à dissiper.

Pour préserver l'intégrité des véhicules lors des accostages, des amortisseurs de chocs réversibles sont placés à leurs extrémités. Différentes technologies existent :

- des ressorts hélicoïdaux
- des plots en caoutchouc
- des amortisseurs à compression d'élastomères.

Pour des vitesses d'impact plus importantes, des caissons d'absorption d'énergie sont utilisés. Ils sont le plus souvent réalisés en nid d'abeille d'aluminium et permettent de limiter les efforts dans la structure. Une solution alternative a été proposée. Elle est basée sur la technologie des matériaux composites [150] et présente un meilleur pouvoir d'atténuation ainsi qu'une plus grande flexibilité de conception. Ces systèmes sont en général associés à des dispositifs anti-achevalement qui solidarissent, dans le plan vertical les différents véhicules d'une rame et permettent d'éviter les déraillements. Pour des vitesses encore supérieures, l'énergie est dissipée par déformation du châssis.

La technologie nanoporeuse se pose comme une nouvelle option pour la réalisation des caissons. Le palier d'intrusion à pression constante permet de maximiser l'énergie dissipée à accélération et contraintes maximales dans la structure et l'extrusion très basse pression permet un retour à la configuration initiale tout en évitant les "coups du lapin".

Le cahier des charges se doit de rester réaliste. Il est hors question de considérer un choc frontal de 2 TGV roulant à 300 km/h et des énergies à dissiper de plus de 1000 MJ. Une étude statistique montre que 77% des accidents et 83 % des victimes concernent des collisions à des vitesses inférieures à 64 km/h, mettant en jeu des énergies à dissiper de 0 à 2.5 MJ. Elle permet de définir un certain nombre d'accidents type

- collision entre une rame roulant à 12.67 m/s et un obstacle de 20 T
- collision entre une rame roulant à 9.24 m/s et un obstacle de 40 T
- collision entre une rame roulant à 6.49 m/s et un obstacle de 95 T
- collision frontale de deux rames à 3.24 m/s

correspondant à un domaine d'énergie où seuls les amortisseurs et les caissons sont déformés. L'expérience montre que les chocs frontaux, même en l'absence de déraillement, sont les plus dramatiques. L'approximation unidimensionnelle donne alors une bonne représentation du comportement et permet de caractériser le pouvoir amortissant des dispositifs employés [150].

VII.3.2 Caractérisation des amortisseurs à technologie nanoporeuse.

La collision d'une rame de TGV contre un obstacle est un phénomène complexe correspondant à une succession de collisions élémentaire entre les voitures de la rame à la suite du contact entre la motrice et l'obstacle. Une phase transitoire qui correspond à la mise en mouvement de l'obstacle et au ralentissement de chacune des voitures est observée. C'est durant cette phase que les efforts maximum sont atteints.

Si les efforts de freinage sont négligeables, l'analyse physique de la collision fait appel aux principes de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement pour évaluer l'énergie dissipée par les amortisseurs. En première approche, le cas extrême d'un choc mou peut être considéré. Il correspond à la situation la plus défavorable où l'énergie cinétique transmise à l'obstacle est minimale.

Lors de la collision d'une voiture de masse $M_{voi,1}$ roulant à la vitesse V_{init} contre un obstacle de masse M_{obs} , la vitesse finale de l'ensemble est donné par la conservation de la quantité de mouvement

$$V_{fin,1} = \frac{M_{voi,1}}{M_{voi,1} + M_{obs}} V_{init} \quad (\text{VII.37})$$

et l'énergie dissipée par

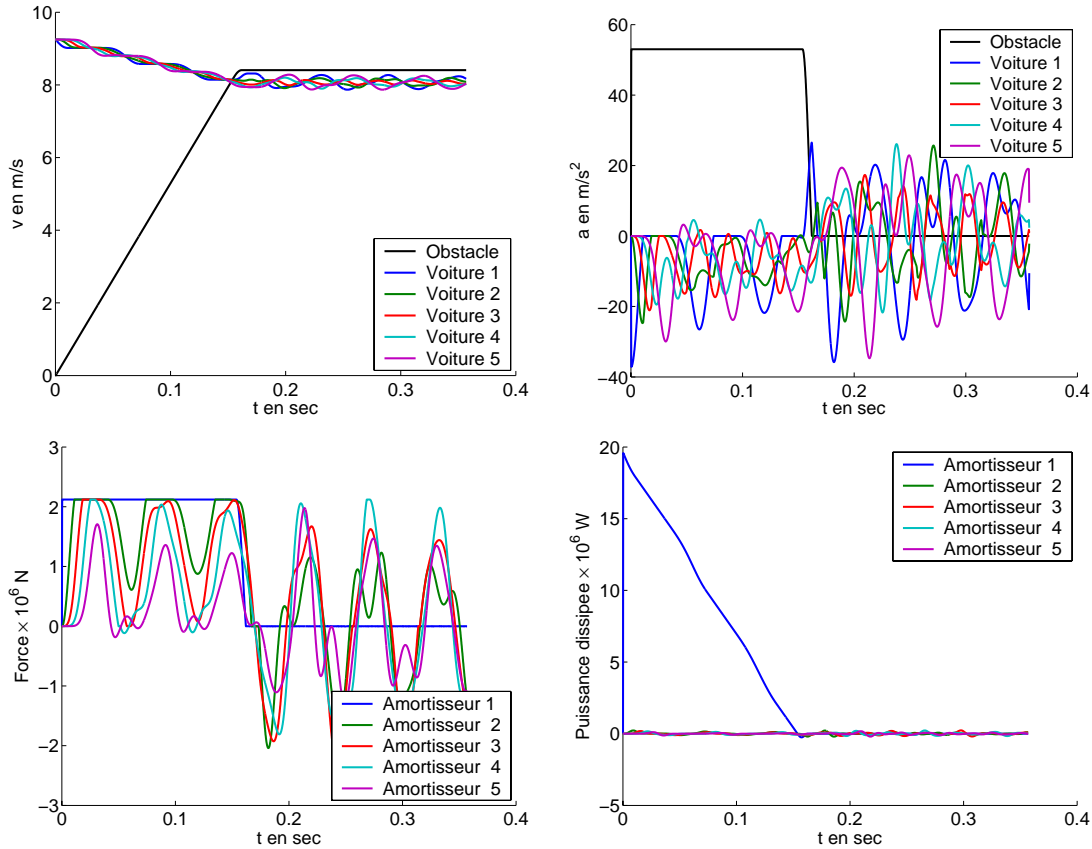
$$E_{abs,1} = \frac{1}{2} \frac{M_{obs} M_{voi,1}}{M_{obs} + M_{voi,1}} V_{init}^2 \quad (\text{VII.38})$$

Lors de la collision d'une rame composée de n voitures de masse $M_{voi,i}$ avec un obstacle, les voitures rentrent successivement en collision, au gré de la transmission des ondes de compression par les différents éléments fusibles à chaque interface, et apportent une énergie supplémentaire à dissiper. Deux théories peuvent être envisagées, suivant que cette énergie supplémentaire est dissipée à parts égales par les interfaces ou par l'interface correspondante, et permettent d'étudier la répartition des dissipations dans l'ensemble de la rame [150]. Elles correspondent assez bien aux résultats obtenus sur les amortisseurs composites ou nid d'abeilles.

Le comportement d'une rame de 5 voitures représentées chacune par une masse de 57 T est déterminée par une intégration temporelle classique de type différence finie. Le freinage est négligé. Les interfaces entre les voitures sont assurées par des amortisseurs nanoporeux dont les caractéristiques sont indiquées tableau VII.c. Les matériaux retenus sont de type SHP présentant une intrusion à 30 MPa et une extrusion à pression atmosphérique. Pour une quantité suffisante de matériaux, le débit par gramme reste inférieur au débit critique, identifié au chapitre IV et correspondant à la saturation de l'intrusion par les phénomènes de viscosité. Le diamètre de la tige est de 30 cm. La raideur de compressibilité assure la liaison entre les voitures en fonctionnement normale. Son influence sur le comportement en choc est négligeable tant que l'énergie de compressibilité stockée puis restituée lors de l'impact est négligeable devant l'énergie dissipée.

Une collision entre une rame et un obstacle de 40 T est représentée figure VII.12. Elle dure environ 0.16 s. Le choc partiellement élastique impose, une vitesse de l'obstacle supérieure à celle de la rame à la fin de la collision. Les oscillations observées après la perte de contact

Force à l'intrusion	F_{int}	2.12×10^3 kN
Force à l'extrusion	F_{ext}	0 kN
Déplacement Z maximum	Z_{max}	0.75 m
Raideur de compressibilité	K_a	176×10^3 kN/mm

TAB. VII.c: *Caractéristiques des amortisseurs nanoporeux non linéaires.*FIG. VII.12: *Collision entre une rame de TGV à 5 voitures et un obstacle de 40 T.*

correspondent à des propagations d'ondes dans la rame non atténuées en l'absence de freinage. Les niveaux de forces et d'accélération observés sont nettement inférieurs à ceux obtenus avec les amortisseurs nids d'abeilles (3500 kN, 92.8 m/s²) ou composites (2200 kN, 68.2 m/s²).

La quasi-totalité de l'énergie (99 %) est dissipée dans la voiture de tête. Ce comportement est très différent de ceux observés par ailleurs [150]. Il est intimement lié à la caractéristique de l'amortisseur F_{int} constante. La prise en compte d'une distribution poreuse des matériaux intrinsèque ou imposée et une variation de la pression d'intrusion permet de retrouver une répartition plus équilibrée entre les différents amortisseurs de la rame. En plaçant des amortisseurs à force d'intrusion plus faibles lorsqu'on s'éloigne de l'avant du train, il est également possible de mieux répartir la dissipation d'énergie dans la rame. Mais cette solution est difficilement envisageable dans la pratique. Pour des chocs plus violents, les phénomènes de saturation à la fin du remplissage des pores engendrent des pics d'accélération particulièrement néfastes qui doivent être pris en compte dans la conception des organes de sécurité de niveau supérieur.

Parmi les autres inconvénients des dispositifs à technologie nanoporeuse, et non des moindres, le volume et le poids sont rédhibitoires. La longueur de l'amortisseur est de plusieurs mètres et son poids est d'environ 1 T. L'énergie dissipée par gramme de matériau (10 kJ/kg) doit être corrigée en prenant en compte la masse de la chambre de compression afin de comparer l'efficacité ($\simeq 1 \text{ kJ/kg}$) à celle des composites ($> 20 \text{ kJ/kg}$)[150]. Sans parler du prix ...

VII.4 Conclusion

L'application des amortisseurs basés sur la technologie nanoporeuse à l'atténuation des vibrations en configuration de perte d'aubes sur un moteur d'avion et pour la dissipation des énergies lors des chocs dans le transport ferroviaire montre la viabilité technique de tels systèmes dans l'industrie mécanique. Le montage en écrêteur de force est particulièrement intéressant pour réduire jusqu'à un facteur 10 les niveaux de contraintes et d'accélération dans la structure en régime exceptionnel et assouplir les exigences de dimensionnement.

Toutefois, les modèles présentés ici restent sommaires. Des études plus approfondies intégrant la dynamique des systèmes considérés est indispensable pour définir au mieux les conditions d'emploi des amortisseurs et leur cahier des charges. Des collaborations approfondies avec les constructeurs sont indispensables.

Conclusion et perspectives

Cette thèse rassemble les derniers résultats obtenus sur les systèmes liquide non mouillant-matériaux nanoporeux hydrophobes. Ils concernent la modélisation thermodynamique du comportement en régime quasi-statique et la caractérisation expérimentale en régime dynamique.

Les modèles quasi-statiques font suite aux travaux expérimentaux de B. Lefevre [10] sur l'influence de la taille des pores, de l'hydrophobicité des matériaux et de la température sur le cycle d'hystérésis observé dans le diagramme Pression-Volume. Un modèle macroscopique des phénomènes de mouillage total à l'échelle nanométrique montre qu'au delà des transitions de phase de type spinodale, des phénomènes de nucléation peuvent apparaître lorsque les distances mises en jeu sont de l'ordre du rayon de Kelvin. Confirmant ainsi les résultats expérimentaux, nous avons proposé un modèle de nucléation macroscopique dans des pores cylindriques. Deux types de noyaux de nucléation ont été mis en évidence : le premier à symétrie cylindrique favorable aux faibles métastabilités, le second asymétrique correspondant au grossissement d'une bulle sur la paroi, favorable aux forts déséquilibres. Les expressions des barrières d'énergie de nucléation s'accordent très bien avec les résultats expérimentaux à l'extrusion moyennant l'introduction des effets de la tension de ligne négative. Elles permettent de présenter un modèle de comportement complet et prédictif où l'intrusion intervient à l'équilibre thermodynamique et l'extrusion est pilotée par la nucléation d'une bulle de vapeur. Ces résultats ont été confirmés par une approche mésoscopique prenant en compte les fluctuations locales. A partir d'un modèle de gaz sur réseau, les termes macroscopique de pression, tension de surface, et angle de contact ont été déterminés à partir de simulations Monte Carlo et de la technique d'Umbrella Sampling. Elles mettent en évidence, pour un fluide dans un pore cylindrique, un mécanisme de nucléation de type bulle sur la paroi et l'influence du terme de tension de ligne. Les lois ainsi obtenues permettront d'orienter la fabrication des matériaux et d'optimiser le dimensionnement des dispositifs mécanique en vue des applications.

Les modèles quasi-statiques prévoient une influence faible de la vitesse de sollicitation sur le comportement des systèmes liquides non mouillant-matrices mésoporeuses lyophobes. Afin de confirmer ces résultats, une double étude expérimentale et théorique a été menée. La conception de cellules d'essais spécialement dédiées aux caractérisations dynamiques s'avèrent délicates en raison des problèmes d'étanchéité à hautes pressions et des solutions innovantes ont été proposées. Pour les montages de type barres d'Hopkinson, une cellule utilisant des joints d'étanchéité a été réalisée et permet, grâce à la technique de la déconvolution, l'étude de la dynamique de l'intrusion sur une large plage de vitesse. Les résultats confirment une saturation de l'intrusion

par les effets de dissipation visqueuse lors de l'écoulement du liquide dans les pores. A l'extrusion, des essais en moyennes vitesses sur vérins hydrauliques ont montré des phénomènes de piégeages du liquide dans les pores, en plus des retards à l'extrusion engendrés par la nucléation.

L'un des éléments cruciaux dans tous les modèles dynamiques proposés est la nature de la condition aux limites hydrodynamique pour un fluide évoluant à proximité d'une paroi solide. A l'échelle nanométrique, des phénomènes de glissement ont été mis en évidence et une manière de les caractériser consiste à regarder les variations du coefficient de diffusion de particules fluorescentes à proximité de la paroi par spectroscopie à corrélation de fluorescence. Des calculs hydrodynamiques prédictifs ont été réalisés pour des géométries planes et cylindriques. Ils montrent une nette influence du glissement dans le cas plan tandis que en géométrie cylindrique, les nécessaires recirculations autour de la particule atténuent les effets de la longueur de glissement.

Finalement, nous avons entrepris une étude de faisabilité mécanique sur l'exemple concret des suspensions des moteurs d'avions. A partir d'un modèle simplifié, nous avons mis en évidence l'efficacité des amortisseurs à technologie nanoporeuse pour la réduction des efforts transmis à la cabine dans les situations de perte d'aubes. Pour une étude plus détaillée, la description en terme de modes non linéaires est indispensable. Elle intègre, dans une représentation globale de la structure, les non linéarités locales introduites par nos amortisseurs. Les résultats ainsi obtenus laissent envisager une conception en amont des suspensions de moteur basées sur notre technologie.

De nombreux résultats ont été obtenus, mais le chemin reste encore long avant d'intégrer nos systèmes dans les structures mécaniques traditionnelles. D'un point de vue théorique, il est indispensable de mieux décrire la tension de ligne et ses dépendances vis-à-vis de la température et de l'angle de contact pour améliorer les prédictions du modèle d'extrusion. Cela passe probablement par une étude moléculaire en raison du caractère très locale de cette quantité. D'un point de vue expérimental, un effort important sur la réalisation de nouveaux matériaux nanoporeux est indispensable, que ce soit en terme de taille de pores ou d'hydrophobie de la surface. Il permettra de valider les prédictions des modèles présentés et d'observer des cycles réversibles à basses pressions (matériaux à faibles tailles de pores et faibles hydrophobies) ou présentant un hystérésis maximum. Surtout, le coût restant relativement élevé, l'espoir suscité par les matériaux polymères nanoporeux intrinsèquement hydrophobes mérite d'être approfondi.

Une inconnue persiste sur le comportement dynamique. Quels sont les mécanismes qui régissent le piégeage du liquide dans les porosités lors de l'extrusion grande vitesse? Les phénomènes de transport en phase gazeuse semble jouer un rôle important mais l'explication restent qualitative. Des essais spécifiques devront être réalisés, avec de plus grandes quantités de matériaux, afin de déterminer l'influence de la température et de la taille des pores. Ils permettront également de mieux comprendre les phénomènes de dissipation d'énergie sous forme calorifique pour le dimensionnement et la réalisation des amortisseurs. Là encore, la maîtrise des problèmes d'étanchéité reste ouverte. Une solution a été proposée mais reste à mettre au point.

Bibliographie

- [1] Modry S. et Svata M. Van Brakel J. Mercury porosimetry : state of art. *Powder technology*, 29 :1–12, 1981.
- [2] Eroshenko V.A. Les propriétés non ordinaires d'un système thermodynamique complexe. *Compte rendu de l'Académie des Sciences d'Ukraine, série A*, 10 :79–82, 1990.
- [3] Eroshenko V. Hydrocapillary accumulator. Brevet SU1333870, 1982.
- [4] Eroshenko V. Hydraulic capillary accumulator. Brevet SU943444, 1987.
- [5] Gusev V.Y. On thermodynamics of permanent hysteresis in capillary lyophobic systems and interface characterization. *Langmuir*, 10 :235–240, 1994.
- [6] Eroshenko V.A. Regis R.C. Soulard M. et Patarin J. Energetics : a new field of applications for hydrophobic zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 123 :8129–8130, 2001.
- [7] Coiffard L. *Etude des systèmes hétérogènes lyophobes matrice poreuse liquide. Elucidation de la nature de l'hystérésis dans les processus isothermes compression détente à la de la transitiométrie à balayage*. PhD thesis, Université Blaise Pascal Clermont Ferrand, 2001.
- [8] Eroshenko V. Heterogeneous structure for accumulating or dissipating energy, methods of using such a structure and associated devices. Brevet US6052992, 2000.
- [9] De La Taille R. Des trous noirs dans un amortisseur. *Science et vie*, 939 :70–75, 1995.
- [10] Lefevre B. *Etude physico-chimique des mécanismes de dissipation d'énergie dans des systèmes solides poreux / liquides non mouillants*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, 2002.
- [11] Martin T. Lefevre B. *et al.* . Dissipative water intrusion in hydrophobic mcm 41 types materials. *Chemical Communications*, 1 :24–25, 2002.
- [12] Gelb L.D. Gubbins K.E. Radhakrishnan R. Sliwiska-Bartkowiak M. Phase separation in confined systems. *Reports on Progress in Physics*, 62 :1573–1659, 1999.
- [13] Dabrowski A. Adsorption : From theory to practice. *Advance in Colloid and Interface Science*, 93 :135–224, 2001.
- [14] Coasne B. *Adsorption et condensation de fluides simples dans le silicium poreux : une approche expérimentale et par simulation Monte Carlo*. PhD thesis, Université Paris VII, 2003.
- [15] Brunauer S. Emmett P.H. et Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60 :309–319, 1938.

- [16] Barrett E.P. Joyner L.G. Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. i computation from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73 :373–380, 1951.
- [17] Cole M.W. Saam W.F. Excitation spectrum and thermodynamic properties of liquid films in cylindrical pores. *Physical Review Letters*, 32 :985, 1974.
- [18] Derjaguin B.V. Churaev N.V. Polymolecular adsorption and capillary condensation in narrow slit pores. *Journal of Colloid and Interface Science*, 54 :157–175, 1976.
- [19] Crassous J. *Etude d'un pont liquide de courbure nanométrique. Etude statique et dynamique*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 1994.
- [20] Celestini F. Capillary condensation within nanopores of various geometries. *Physics Letters A*, 228 :84–90, 1997.
- [21] Papon P. Leblond J. *Thermodynamique des états de la matière*. Hermann, 1990.
- [22] De Gennes P.G. Brochard-Wyart F. Quere D. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2002.
- [23] Charlaix E. *Physique des surfaces et interfaces*. Cours de DEA de physique de la matière condensée, 2001.
- [24] Israelachvili J.N. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1985.
- [25] Derjaguin B.V. Churaev N.V. Muller V.M. *Surface Forces*. Plenum, New York, 1987.
- [26] Brunel D. Functionalized micelle-templated silicas and their use as catalysts for fine chemistry. *Micro. Meso. Mat.*, 27 :329–344, 1999.
- [27] Brun M. Lallemand A. Quinson J.F. Eyraud C. A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores : the thermoporometry. *Thermochimica Acta*, 32 :59–88, 1977.
- [28] Nelles O. *Nonlinear System Identification*. Springer, 2001.
- [29] Neimark A.V. Ravikovitch P.I. Vishnyakov A. Sorption and phase transition in nanopores. In *7th International Conference on Fundamental of Adsorption*, Nagasaki, Japan, May 20–25, 2001.
- [30] Peterson B.K. Gubbins K.E. Heffelfinger G.S. Marini U. Marconi B. Van Swol F. Lennard-jones fluids in cylindrical pores : Non local theory and computer simulation. *Journal of Chemical Physics*, 88 :6487, 1988.
- [31] Eroshenko V.A. Fadeev A.Y. A study of the surface of chemically modified porous silicas by water porosimetry. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 70 :1380–1383, 1996.
- [32] Fadeev A.Y. Eroshenko V.A. A study of penetration of water into hydrophobized porous silicas. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187 :275–282, 1999.
- [33] Ioannidis M.A. and Chatzis I. A mixed-percolation model of capillary hysteresis and entrapment in mercury porosimetry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 161 :278–291, 1993.
- [34] Stauffer D. Aharony A. *Introduction to percolation theory, 2nd edition*. Eds Taylor Francis, 1994.
- [35] Lefevre B. Saugey A. Vigier G. Intrusion-extrusion d'eau dans les polymères mésoporeux hydrophobes. soumis, 2004.

-
- [36] Joanny J.F. De Gennes P.G. A model for contact angle hysteresis. *Journal of Chemical Physics*, 81 :552–562, 1984.
- [37] Lefevre B. Communications privées.
- [38] Kierlik E. Rosinberg M.L. Tarjus G. Viot P. Equilibrium and out-of-equilibrium behavior of fluids in disordered porous materials : theoretical predictions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 :1201–1206, 2001.
- [39] Lum K. Chandler D. Weeks J.D. Hydrophobicity at small and large length scale. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103 :pp4570–4577, 1999.
- [40] Lum K. Luzar A. Pathway to surface-induced phase transition of a confined fluid. *Physical Review E*, vol. 56 :pp 6283–6286, 1997.
- [41] Wallqvist A. Gallicchio E. Levy R.M. A model for studying freezing at hydrophobic interfaces : structural and thermodynamic properties. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105 :pp 6745–6753, 2001.
- [42] Katz J.L. Homogeneous nucleation. In *Material Research Society Spring Meeting*, San Francisco, April 13,2004.
- [43] Oxtoby D.W. Nucleation of first order phase transition. *Accounts of Chemical Research*, 31 :91–97, 1998.
- [44] Huang D. Chandler D. Cavity formation and the drying transition in the lennard-jones fluid. *Physical Review E*, 31 :1501–1505, 2000.
- [45] McGraw R. Laaksonen A. Interfacial curvature free energy, the kelvin relation and vapor-liquid nucleation rate. *Journal of Chemical Physics*, 106 :5284–5287, 1997.
- [46] McGraw R. Laaksonen A. Scaling properties of the critical nucleus in classical and molecular based theories of vapor liquid nucleation. *Physical Review Letters*, 76 :2754–2757, 1996.
- [47] Talanquer V. A new phenomenological approach to gas-liquid nucleation based on the scaling properties of the critical nucleus. *Journal of Chemical Physics*, 106 :9957–9960, 1997.
- [48] Ten Wolde P.R. Frenkel D. Computer simulation study of gas-liquid nucleation in lennard-jones system. *Journal of Chemical Physics*, 109 :9901–9918, 1998.
- [49] Ten Wolde P.R. Ruiz-Montero M.J. Frenkel D. Numerical calculation of the rate of homogeneous gas-liquid nucleation in a lennard-jones system. *Journal of Chemical Physics*, 110 :1591–1599, 1999.
- [50] Ten Wolde P.R. Oxtoby D.W. Frenkel D. Coil-globule transition in gas-liquid nucleation of polar fluids. *Physical Review Letters*, 81 :3695–3698, 1998.
- [51] Ten Wolde P.R. Oxtoby D.W. Frenkel D. Chain formation in homogeneous gas-liquid nucleation of polar fluids. *Journal of Chemical Physics*, 111 :4762–4773, 1999.
- [52] Neimark A.V. Thermodynamic equilibrium and stability of liquid films and droplets on fibers. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 13 :1137–1154, 1999.
- [53] Kornev K.G. Shingareva I.K. Neimark A.V. Capillary condensation as a morphological transition. *Advances in Colloid and Interface Science*, 96 :143–167, 2002.

- [54] Restagno F. Bocquet L. Biben T. Metastability and nucleation in capillary condensation. *Physical Review Letters*, vol. 84 :pp 2433–2436, 2000.
- [55] Talanquer V. Oxtoby D.W. Nucleation in a slit pore. *Journal of Chemical Physics*, vol. 114 :pp 2793–2801, 2001.
- [56] BRAKKE K.A. Surface evolver manual. code available at <http://www.susqu.edu/facstaff/b/brakke/evolver/evolver.html>, 1999.
- [57] Checco A. *Mouillage à l'échelle nanométrique : effet des forces à longues portée et des hétérogénéités du substrat*. PhD thesis, Université Paris VI, 2003.
- [58] Checco A. Guenoun P. Daillant J. Nonlinear dependence of the contact angle of nanodroplets on the contact line curvature. *Physical Review Letters*, 91 :186101, 2003.
- [59] Chow T.S. Wetting of rough surfaces. letter to the editor. *Journal of Chemical Physics*, 10 :L445, 1998.
- [60] Getta T. Dietrich S. Line tension between fluid phases and a substrate. *Physical Review E*, 57 :655–671, 1998.
- [61] Maibaum L. Chandler D. A coarse-grained model of water confined in a hydrophobic tube. *Journal of Physical Chemistry B*, 107 :1189–1193, 2003.
- [62] Weast R. (Edited by). *Handbook of Chemistry and Physics, 55th Edition*. CRC Press, 1974.
- [63] Rowlinson J.S. Widom B. *Molecular Theory of Capillarity*. Oxford University Press, 1989.
- [64] Weeks J.D. Chandler D. Andersen H.C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *Journal of Chemical Physics*, 54 :5237–5247, 1971.
- [65] Tarazona P. Marconi U.M.B. Evans R. Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids. *Molecular Physics*, 60 :573, 1987.
- [66] Ravikovitch P.I. Neimark A.V. Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms. *Colloids and Surfaces A*, 187 :11–21, 2001.
- [67] Talanquer V. Oxtoby D.W. Nucleation on a solid substrate : a density functional approach. *Journal of Chemical Physics*, 104 :1483–1492, 1996.
- [68] Restagno F. *Interactions entre contacts solides et cinétique de la condensation capillaire. Aspects macroscopiques et microscopiques*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2000.
- [69] Chandler D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 1987.
- [70] Luzar A. Leung K. Dynamics of capillary evaporation. i. effect of morphology of hydrophobic surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 113 :5836–5844, 2000.
- [71] Luzar A. Leung K. Dynamics of capillary evaporation. i. free energy barriers. *Journal of Chemical Physics*, 113 :5845–5852, 2000.
- [72] Kierlik E. Monson P.A. Rosinberg M.L. Tarjus G. Sarkisov L. Adsorption hysteresis and capillary condensation in disordered porous solids : a density functional study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14 :9295, 2002.

-
- [73] Kierlik E. Monson P.A. Rosinberg M.L. Tarjus G. Sarkisov L. Capillary condensation in disordered porous materials : hysteresis versus equilibrium behavior. *Physical Review Letters*, 87 :055701, 2001.
- [74] Sarkisov L. Monson P.A. Lattice model of adsorption in disordered porous materials : mean-field density functional theory and monte carlo simulations. *Physical Review E*, 65 :011202, 2001.
- [75] Frenkel D. Smit B. *Understanding molecular simulations*. Academic Press, New York, 2001.
- [76] Hayoun M. La méthode de monte carlo metropolis. Ecole Simulation Numérique en Matière Condensée, 2002.
- [77] Laso M. De Pablo J.J Suter U.W. Simulation of phase equilibria for chain molecules. *Journal of Chemical Physics*, 97 :2817–2819, 1992.
- [78] P. G. Chandler D. Dellago C. Geissler P. Bolhuis. Transition path sampling : Throwing ropes over mountain passes, in the dark. *Ann. Rev. of Phys. Chem.*, 29 :291–318, 2002.
- [79] Dellago C. Chandler D. Bridging the time scale gap with transition path sampling. *Lecture Notes in Physics*, 605 :321–333, 2002.
- [80] Bolhuis P.G. Chandler D. Transition path sampling of cavitation between molecular scale solvophobic surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 113 :8154–8160, 2000.
- [81] Jain T.S. De Pablo J.J. A biased monte carlo technique for calculation of the density of states of polymer films. *Journal of Chemical Physics*, 116 :7238–7243, 2002.
- [82] Jain T.S. De Pablo J.J. Calculation of interfacial tension from density of states. *Journal of Chemical Physics*, 118 :4226–4229, 2003.
- [83] Alejandre J. Tildelsley D.J. Chapela G.A. Molecular dynamics simulation of the orthobraic densities and surface tension of water. *Journal of Chemical Physics*, 102 :4574–4583, 1995.
- [84] Blokhuis E.M. Bedeaux D. Pressure tensor of a spherical interface. *Journal of Chemical Physics*, 97 :3576–3586, 1992.
- [85] Hopkinson B. A method of measuring the pressure in the deformation of high explosive by impact of bullets. *Transactions of the Royal society of London*, 213 :437–452, 1914.
- [86] Kolsky H. *Stress waves in solids*. Clarendon Press, Oxford, 1953.
- [87] Gary G. Etude expérimentale du comportement dynamique des matériaux. présentation simplifiée de la technique des barres d’hopkinson. Laboratoire de Mécanique des Solides - Ecole Polytechnique.
- [88] Pochhammer L. Uber die fortpflanzungsgeschwindigkeiten kleiner schwingungen in einem unbergrenzten isotropen kreiszylinder. *J. die Reine Angew. Math.*, 81 :324–336, 1876.
- [89] Chree C. The equation of an isotropic elastic solid in polar and cylindrical co-ords, their solutions and applications. *Cambridge Phil. Soc. Trans.*, 14 :250–369, 1889.
- [90] Zhao H. *Analyse de l’essai aux barres d’Hopkinson. Application à la mesure de comportement dynamique des matériaux*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1992.

- [91] Zhao H. Gary G. A three dimensional longitudinal wave propagation in an infinite linear viscoelastic cylindrical bar. application to experimental techniques. *Journal of the mechanics and physics of solids.*, 43 :1335–1348, 1995.
- [92] Bacon C. Separating waves propagating in an elastic or viscoelastic hopkinson pressure bar with three dimensional effects. *International Journal of Impact Mechanics*, 22 :55–69, 1999.
- [93] Bussac M-N. Collet P. Gary G. Othman R. An optimisation method for separating and rebuilding one dimensional dispersive waves from multi-point measurements. application to elastic and viscoelastic bars. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 50 :321–349, 2002.
- [94] Othman R. *Extension du champ d'application du systèmes des barres d'Hopkinson aux essais à moyennes vitesses de déformation*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2002.
- [95] Zhmud B.V. Tiberg F. Hallstenson K. Dynamics of capillary rise. *Journal of Colloid and Interface Science*, 228 :263–269, 2000.
- [96] Martic G. Gentner F. Seveno D. Coulon D. De Coninck J. Blake T.D. A molecular dynamics simulation of capillary imbibition. *Langmuir*, 18 :7971–7976, 2002.
- [97] Quere D. Inertial capillarity. *Europhysics Letters*, 39 :533–538, 1997.
- [98] De Gennes P.G. Deposition of langmuir-blodgett layers. *Colloid and Polymer Science*, 264 :463–465, 1986.
- [99] Blake T.D. Haynes J.M. Kinetics of liquid-liquid displacements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 30 :421, 1969.
- [100] Hoffman R. A study of the advancing interface. i interface shape in liquid-gas systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 50 :228, 1975.
- [101] Pomeau Y. Recent progress ein the moving contact line problem : a review. *Comptes Rendus de Mécanique*, 330 :207–220, 2002.
- [102] De Ruijter M.J. De coninck J. Oshanin G. Droplet spreading : partial wetting regime revisited. *Langmuir*, 15 :2209–2216, 1999.
- [103] De Ruijter M.J. Blake T.D. De coninck J. Dynamic wetting studied by molecular modeling simulations of droplet spreading. *Langmuir*, 15 :7836–7847, 1999.
- [104] Thompson P.A. Robbins M.O. Simulations of contact line motion : slip and the dynamic contact angle. *Physical Review Letters*, 63 :766–769, 1989.
- [105] Richardson S. No slip boundary condition. *Journal of Fluid Mechanics*, 59 :707, 1973.
- [106] Barrat J.L. Bocquet L. Hydrodynamic boundary conditions, correlation functions and kubo relations for confined fluids. *Physical Review E*, 49 :3079–3092, 1994.
- [107] Barrat J.L. Bocquet L. Large slip effect at a non wetting fluid solid interface. *Physical Review Letters*, 82 :4671–4674, 1999.
- [108] Cottin-Bizonne C. *Hydrodynamique à l'interface solide-liquide : étude par mesures de forces de surface et simulations de dynamique moléculaire*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2003.

-
- [109] Vinogradova O. Slippage of water over hydrophobic surfaces. *International Journal of Mineral Processing*, 56 :31–60, 1999.
- [110] Pit R. Hervet H. Leger L. Direct experimental evidence of slip in hexadecane : solid interfaces. *Physical Review Letters*, 85 :980–983, 2000.
- [111] Huerre P. *Mécanique des fluides*. Ecole Polytechnique, 1998.
- [112] Happel J. Brenner H. *Low Reynolds number hydrodynamics*. Kluwer academic press, 1971.
- [113] Salençon J. *Mécanique des milieux continus. Tome I et II*. Ecole Polytechnique, 1998.
- [114] Blake T.D. Shikhmurzaev Y.D. Dynamic wetting by liquids of different viscosity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253 :196–202, 2002.
- [115] Krichevsky O. Bonnet G. Fluorescence correlation spectroscopy : the technique and its applications. *Reports on Progress in Physics*, 65 :251–297, 2002.
- [116] Almeras Y. Calcul du coefficient de diffusion d’un fluide confiné. Rapport de DEA. ENS Lyon, 1999.
- [117] Morse P. Feshbach H. *Methods of theoretical physics*. McGraw-Hill, 1953.
- [118] Goudet G. *Les fonctions de Bessel et leurs applications en physique*. Masson et Cie, 1943.
- [119] Del Pedro M. Pahud P. *Mécaniques vibratoires. Systèmes discrets linéaires*. Presses Polytechniques Romandes, 1989.
- [120] Graesser E.J. Cozzarelli F.A. Shape-memory alloys as new materials for aseismic isolation. *Journal of Engineering Mechanics*, 117 :2590–2608, 1991.
- [121] Kelly J. Aseismic base isolation : review and bibliography. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, 5 :202–216, 1986.
- [122] Nacivet S. *Modélisation du frottement en pied d’aube par une approche fréquentielle*. PhD thesis, Ecole Centrale Lyon, 2002.
- [123] Poudou O. Modeling of friction damping in bladed disk assemblies. Rapport de fin d’études. Ecole Centrale de Nantes, 1999.
- [124] Geradin M. Rixen D. *Théorie des vibrations. Applications à la dynamique des structures*. Masson, 1993.
- [125] Szemplinska-Stupnicka W. *The Behavior of non-linear vibrating systems*. Kluwer, 1990.
- [126] Gibert C. *Analyse modale non-linéaire expérimentale*. PhD thesis, Ecole Centrale Lyon, 2001.
- [127] Nayfeh A. Mook D. *Nonlinear oscillations*. Wiley Interscience, 1979.
- [128] Vannier P. *Isolation active d’un moteur d’avion*. PhD thesis, Ecole Centrale Lyon, 1994.
- [129] Augé P. *Amélioration du confort passagers (bruit et vibration) par attaches souples pour moteur d’avion*. PhD thesis, INSA Toulouse, 1989.
- [130] Guillen J. *Studies of the dynamics of dry-friction-damped blade assemblies*. PhD thesis, University of Michigan, 1999.
- [131] Blair K.B. Krousgrill C.M. Farris T.N. Harmonic balance and continuation techniques in the dynamic analysis of duffing’s equation. *Journal of Sound and Vibration*, 202 :717–731, 1997.

- [132] Wang J.H. Chen W.K. Investigation of the vibration of a blade with friction damper by hbm. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 115 :294–299, 1993.
- [133] Pierre C. Dowell E.H. A study of dynamic instability of plates by an extended incremental harmonic balance method. *Journal of Applied Mechanics*, 52 :993–997, 1985.
- [134] Cameron T. Griffin J. An alternating frequency/time domain method for calculating the steady-state response of non-linear dynamic systems. *Journal of Applied Mechanics*, 52 :958–964, 1989.
- [135] Cardona A. Coune T. Lerusse A. Geradin M. A multi-harmonic method for nonlinear vibration analysis. *International Journal of numerical methods in engineering*, 37 :1593–1608, 1991.
- [136] Cardona A. Lerusse A. Geradin M. Fast fourier nonlinear vibration analysis. *Computational Mechanics*, 22 :128–142, 1998.
- [137] Jezequel L. *Synthèse modale : théorie et extensions*. Thèse d’Etat. Université Claude Bernard, 1985.
- [138] Rosenberg R.M. On the non-linear vibrations of systems with many degrees of freedom. *Advances in applied mechanics*, 9 :155–242, 1966.
- [139] Sinou J.J Thouverez F. Jezequel L. Methods to reduce non-linear mechanical systems for instability computation. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 11 :255–342, 2004.
- [140] Setio S. *Comportement des structures mécaniques non-linéaires soumises à des excitations stationnaires*. PhD thesis, Ecole Centrale Lyon, 1991.
- [141] Setio H.D. *Synthèse modale des structures assemblées - Extensions aux cas non-linéaires et dissipatifs*. PhD thesis, Ecole Centrale Lyon, 1990.
- [142] Shaw S.W. Pierre C. Non-linear modes and invariant manifolds. *Journal of Sound and Vibration*, 1991, VOLUME =.
- [143] Shaw S.W. Pierre C. Normal modes for non-linear continuous systems. *Journal of Sound and Vibration*, 164 :85–124, 1993.
- [144] Boivin N. Shaw S.W. Pierre C. Non linear modal analysis of structural systems featuring internal resonances. *Journal of Sound and Vibration*, 182 :336–341, 1995.
- [145] Sinou J.J Thouverez F. Jezequel L. Center manifold approach and multivariable approximants applied to non-linear stability analysis. *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 38 :1421–1442, 2002.
- [146] Sinou J.J Thouverez F. Jezequel L. Analysis of friction and instability by the center manifold theory for a non-linear sprag-slip model. *Journal of Sound and Vibration*, 265 :527–559, 2003.
- [147] Jezequel L. Lamarque C.H. Analysis of non-linear dynamical systems by the normal form theory. *Journal of Sound and Vibration*, 149 :429–459, 1991.
- [148] Brezinski C. An introduction to padé approximations. *Curves and Surfaces in geometric design*, 1 :59–65, 1994.

- [149] Cocheteux F. Proux C. Viet J.J. Contribution des essais aux activités de la sncf en matière d'amélioration permanente de la sécurité et de la préservation de l'environnement. *Mécanique et industrie*, 5 :231–239, 2004.
- [150] Boneill C. *Identification non-linéaire d'éléments d'absorption d'énergie*. PhD thesis, Ecole Centrale Lyon, 1996.
- [151] Montgomery S.W. Franchek M.A. Goldschmidt V.W. Analytical dispersion force calculations for nontraditional geometries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227 :567–584, 2000.
- [152] Saugey A. Rapport intermédiaire. Août 2002.

Annexe A : Champs et interactions de Van Der Waals

Le potentiel attractif de l'interaction de Van Der Waals entre les particules suit une loi en inverse de la distance à la puissance 6. La prise en compte de ces interactions dans le cas où une particule interagit avec un milieu infini nécessite une intégration du champ de potentiel sur tout le domaine. Il est alors facile d'en déduire une expression des énergies d'interaction entre deux domaines macroscopiques. Cette annexe regroupe les résultats (champs et énergie d'interaction) obtenus pour les différentes géométries plan, cylindrique et sphérique.

A.1 Champ créé par un potentiel en $1/r^6$

L'interaction entre 2 molécules non polaires est assez bien décrit par un potentiel microscopique de Lennard-Jones. Il comprend deux termes, l'un attractif sur de longues distances (C/r^6), l'autre répulsif à courte distance (C/r^{12}). Dans le cadre d'une approche macroscopique, l'ensemble des molécules est remplacé par un domaine macroscopique de densité uniforme. Le terme répulsif est pris en compte en ajoutant une distance de coupure D_0 caractéristique de l'échelle moléculaire. L'intégration sur chaque élément volumique du domaine peut se mener de manière analytique dans le cas plan et sphérique. Une intégration numérique avec interpolation est nécessaire dans le cas cylindrique.

A.1.1 Demi espace infini

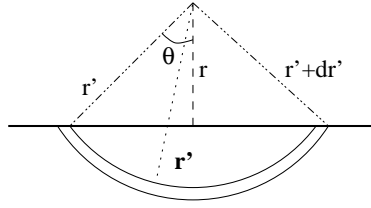
Le champ $w(r)$ créé par un demi-espace infini de densité ρ_1 sur un volume élémentaire $d\tau$ de densité ρ_2 s'intègre aisément en utilisant les paramètres représentés figure A.1 :

$$w(r)d\tau = \int_r^\infty 2\pi r' (1 - \cos(\theta)) r' \times -\frac{C\rho_1\rho_2}{r'^6} dr' d\tau \quad (\text{A.1})$$

soit

$$w(r)d\tau = -\frac{C\pi\rho_1\rho_2}{6r^3}d\tau = -\frac{A_{12}}{6\pi r^3}d\tau \quad (\text{A.2})$$

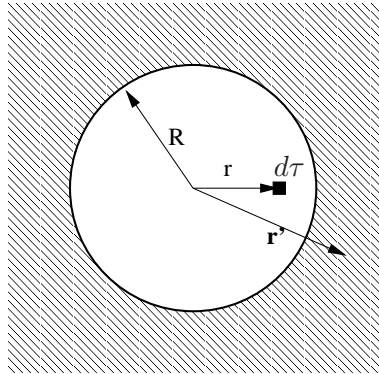
en utilisant la constante de Hamaker [24].

FIG. A.1: Schéma d'intégration d'un potentiel en $1/r^6$ dans une configuration en demi-espace infini

A.1.2 Cavité sphérique dans un milieu infini

Le champ $w(r)$ créé dans une cavité sphérique représentée figure A.2 par le domaine infini extérieur se calcule en coordonnées sphériques sous la forme :

$$\begin{aligned}
 w(r)d\tau &= \int_{|\mathbf{r}'|>R} -\frac{C\rho_1\rho_2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^6} dr' d\tau \\
 &= -\frac{C\pi\rho_1\rho_2}{2} \left(\frac{1}{3(R-r)^3} + \frac{1}{3(R+r)^3} + \frac{2R}{(R-r)^2(R+r)^2} \right) d\tau \\
 &= -\frac{A_{12}}{2\pi} \left(\frac{1}{3(R-r)^3} + \frac{1}{3(R+r)^3} + \frac{2R}{(R-r)^2(R+r)^2} \right) d\tau \quad (\text{A.3})
 \end{aligned}$$

FIG. A.2: Schéma d'intégration d'un potentiel en $1/r^6$ créé dans une cavité sphérique par le domaine infini extérieur. Représentation en coordonnées sphériques.

A.1.3 Cavité cylindrique dans un milieu infini

Le champ $w(r)$ créé par un demi-espace infini dans une cavité cylindrique représentée figure A.3 s'écrit :

$$w(r)d\tau = \int_{z=-\infty}^{z=\infty} \int_{|\mathbf{r}'|>R} \frac{C\rho_1\rho_2}{(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2+z^2)^3} d\mathbf{r}' dz d\tau \quad (\text{A.4})$$

L'intégration sur les coordonnées axiales et radiales peut être menée de manière analytique. L'intégration sur la coordonnée angulaire a nécessité une intégration numérique. Les résultats sont présentés figure A.4.

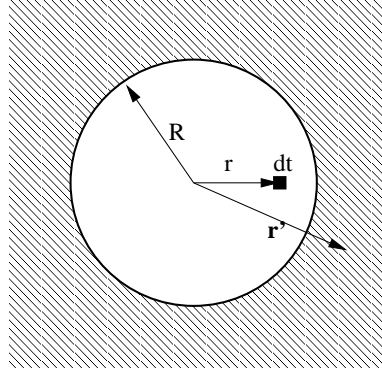


FIG. A.3: Schéma d'intégration d'un potentiel en $1/r^6$ créé dans une cavité cylindrique par le domaine infini extérieur. Représentation en coordonnées cylindriques.

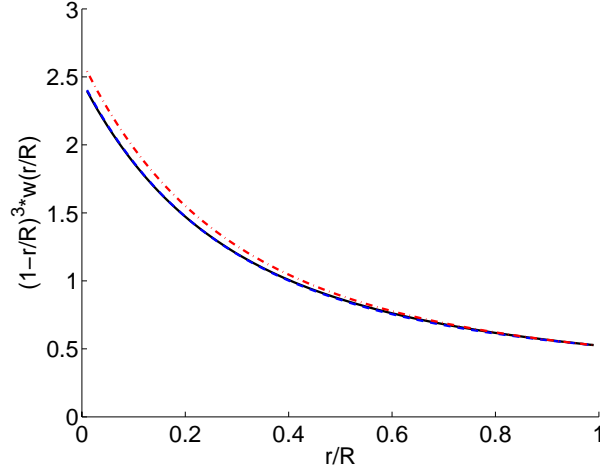


FIG. A.4: Champ de potentiel dans une cavité cylindrique calculé par intégration numérique (trait plein). La divergence en puissance 3 au voisinage de la paroi a été corrigé par le terme en $(R-r)^3$. L'interpolation avec les paramètres $\alpha = 1$ $\beta = 0.4547$ (cf. texte) est strictement superposé à la courbe d'intégration numérique (tirets). Les paramètres $\alpha = 1$ $\beta = 1/2$ fournissent une assez bonne approximation (tiret point).

Pour calculer, dans la section suivante, l'interaction entre deux domaines macroscopiques, il est indispensable de disposer d'une expression analytique du champ. Celle-ci est obtenue par interpolation. Les termes intervenants dans l'expression sphérique ont été employés. En effet, au voisinage de la paroi de la cavité sphérique, le champ est approché par l'expression

$$w(r)d\tau = -\frac{A_{12}}{2\pi} \left(\frac{1}{3(R-r)^3} + \frac{1}{2R(R-r)^2} \right) d\tau \quad (\text{A.5})$$

On retrouve avec le premier terme l'expression du cas plan. Le second terme apporte la correction due à la courbure locale de la surface ($1/R$).

Dans le cas cylindrique, on s'attend à un terme correctif de même nature par rapport au cas plan (courbure en $1/(2R)$). On recherche donc le champ sous la forme d'interpolation suivante :

$$w(r)d\tau = -\frac{A_{12}}{2\pi} \left(\alpha \left(\frac{1}{3(R-r)^3} + \frac{1}{3(R+r)^3} \right) + \frac{2\beta R}{(R-r)^2(R+r)^2} \right) d\tau \quad (\text{A.6})$$

où l'on attend $\alpha = 1$ et $\beta = 0.5$. Le terme $1/(3(R+r)^3)$ est retenu pour une bonne estimation sur l'axe. L'interpolation de la courbe numérique fournit pour $\alpha = 1$ imposé $\beta = 0.4547$.

A.2 Interaction de Van Der Waals

L'intégration du champ de potentiel attractif de Van Der Waals fournit l'énergie de cohésion – par unité de surface dans le cas plan pour deux demi-espaces séparés d'une distance D

$$W(D) = - \int_D^{\infty} w(r) dr = \frac{A_{12}}{12\pi D^2} \quad (\text{A.7})$$

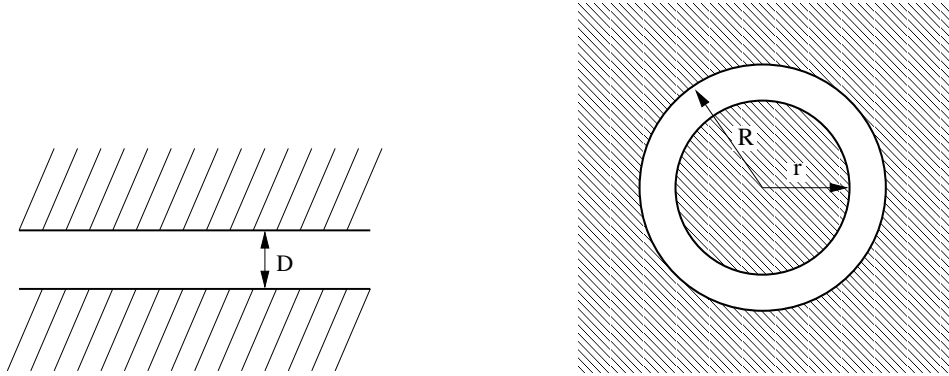
– par unité de longueur dans le cas d'un cylindre de rayon r dans une cavité cylindrique de rayon R

$$W(R, r) = \frac{A_{12}}{3} \left(\frac{r^2((\alpha + 3\beta)R^2 + (\alpha - 3\beta)r^2)}{R(R-r)^2(R+r)^2} \right) \quad (\text{A.8})$$

– d'une sphère de rayon r dans une cavité sphérique de rayon R

$$W(R, r) = \frac{A_{12}}{3} \left(\ln \left(\frac{R-r}{R+r} \right) + \frac{2Rr(R^2 + r^2)}{(R-r)^2(R+r)^2} \right) \quad (\text{A.9})$$

Dans les deux derniers cas, on retrouve à la limite $R \rightarrow \infty$, $r \rightarrow \infty$, $R-r = D$ l'expression du cas plan.



Interaction entre 2 demi espace infini Interaction entre un cylindre et un espace infini

FIG. A.5: *Interaction de Van Der Waals en géométrie plane et cylindrique.*

L'expression de l'énergie de cohésion peut être obtenue à partir de l'intégration du champ créé par un cylindre, suivant les résultats obtenus par Montgomery [151]. La manipulation mathématique de cette intégrale est assez fastidieuse [152] et se termine par une intégration numérique. Si cette solution présente l'avantage de conserver une expression analytique le plus longtemps possible, l'intégration numérique finale est difficile en raison de divergences numériques. On retrouve la limite aux grand rayons R, r que de manière approchée.

A.3 Energies de surface

Il a déjà été indiqué que les forces de cohésion étaient à l'origine de la tension de surface : la création à partir d'un milieu infini de deux surfaces nécessite un apport d'énergie qui correspond à la séparation à l'infini de deux domaines initialement en contact comme indiqué figure A.6 [24]. L'énergie de surface (du milieu en contact avec le vide) vaut donc la moitié de l'énergie d'adhésion de ces deux domaines. Celle-ci diverge aux petites distances : il est nécessaire d'introduire une distance de coupure caractéristique de la taille moléculaire D_0 .

$$\gamma_1 = \frac{1}{2}W_{11}(D_0) = \frac{A_{11}}{24\pi D_0^2} \quad (\text{A.10})$$

Israëlachvili a montré que cette approche fournissait des estimations assez bonnes de la tension de surface dans le cas des alcanes pour une valeur de $D_0 = 0.165 \text{ nm}$.

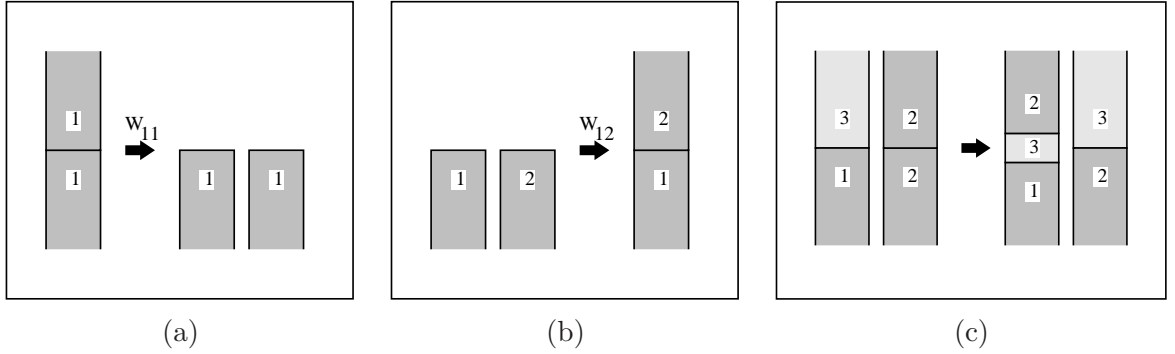


FIG. A.6: Calcul des énergies de surface. Cas plan.

L'énergie de surface entre deux milieux 1 et 2 est alors obtenue comme somme des énergies de surfaces des 2 domaines moins l'énergie de cohésion des 2 domaines entre eux :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_{12}(D_0) = \frac{A_{11} + A_{22} - 2A_{12}}{24\pi D_0^2} \quad (\text{A.11})$$

En présence d'un film, partant de la configuration présentée figure A.6(c), il faut $W_{22}(D_0)$ pour séparer les deux sous-domaines 2, $W_{33}(D_0) - W_{33}(e) + W_{13}(e)$ pour séparer le domaine 3 du domaine 1 et d'un film 3 d'épaisseur e , $W_{23}(D_0)$ pour former l'interface 23 et $-W_{23}(D_0) + W_{23}(e) - W_{12}(e)$ pour rapprocher le domaine 2 du film pour obtenir le système dans l'état final. L'énergie du film est alors

$$\gamma = \gamma_{13} + \gamma_{23} + \frac{A_{23} + A_{13} - A_{12} - A_{33}}{12\pi e^2} = \gamma_{13} + \gamma_{23} - \frac{A_{132}}{12\pi e^2} \quad (\text{A.12})$$

Un raisonnement identique fournit l'expression dans le cas d'un système 13231 constitué de deux demi plans de 1 chacun recouvert d'un film de 3 et d'un milieu 2 au centre.

Dans le cas cylindrique, on obtient de la même manière l'expression de l'énergie d'interaction par unité de longueur pour un cylindre de 2 dans un milieu 1 :

$$\begin{aligned} \Gamma_{12}(R) &= \frac{1}{2} (W_{11}(R + D_0, R) + W_{22}(R + D_0, R) - 2W_{12}(R + D_0, R)) \\ &= \gamma_{12} \frac{4\pi R^2 ((\alpha + 3\beta)(R + D_0)^2 + (\alpha - 3\beta)R^2)}{(2R + D_0)^2(R + D_0)} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

L'expression pour un cavité cylindrique dans un milieu 1 de rayon R avec un film de milieu 3 d'épaisseur $R - r$ et un cylindre de milieu 2 de rayon r s'obtient de manière approximative pour D_0 très petit devant toutes les autres dimensions par la même méthode que précédemment :

$$\Gamma = 2\pi\gamma_{13}R + 2\pi\gamma_{23}r - \frac{A_{132}}{12\pi} \frac{2r^2(\alpha + 3\beta)R^2 + (\alpha - 3\beta)r^2}{R(R - r)^2(R + r)^2} \quad (\text{A.14})$$

Annexe B : Plans de conception du prototype d'essais pour barres d'Hopkinson

Cette annexe regroupe les plans de conception de la cellule d'essais développée pour les barres d'Hopkinson. Les gorges accueillent un système d'étanchéité comprenant un joint torique classique (NBR 90 Sh A) de 3.53 mm×20.22 mm et 2 bagues anti-extrusion en polyester 55 Sh D de type PBK. Un orifice de remplissage non représenté sur les plans donne accès à la chambre de compression lorsque le système est monté.

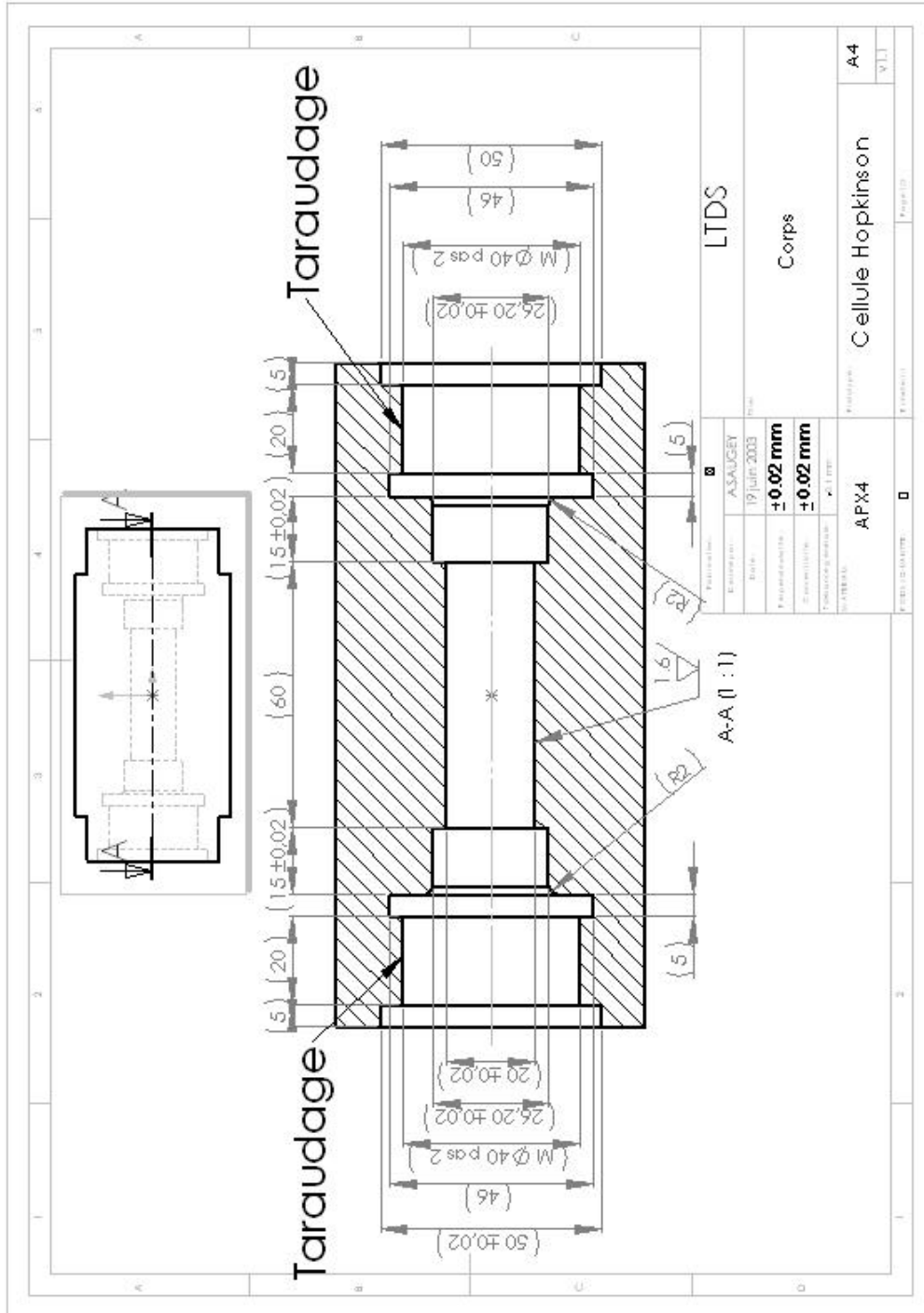


FIG. B.1: Plan du corps du prototype - I

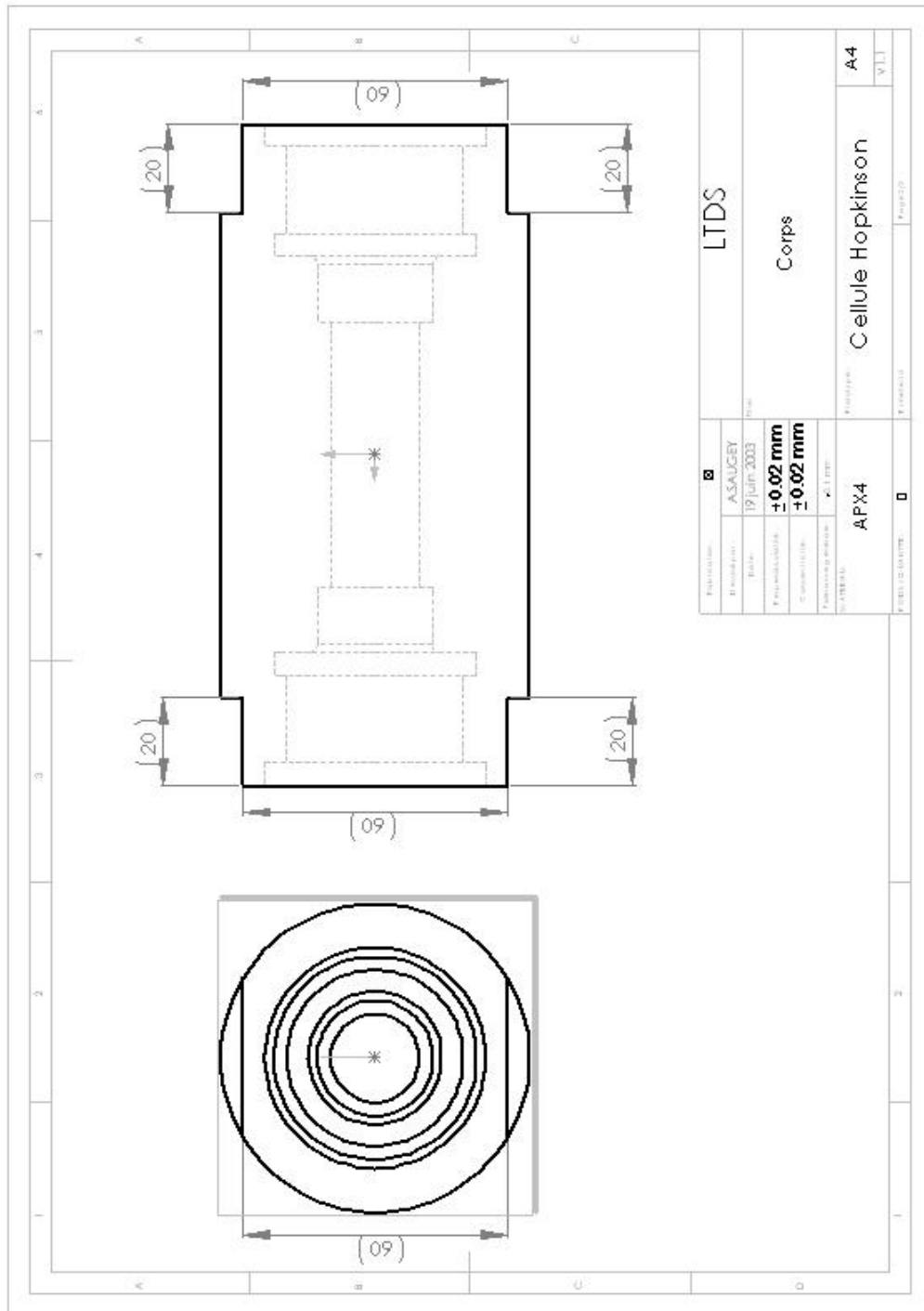


FIG. B.2: Plan du corps du prototype - I

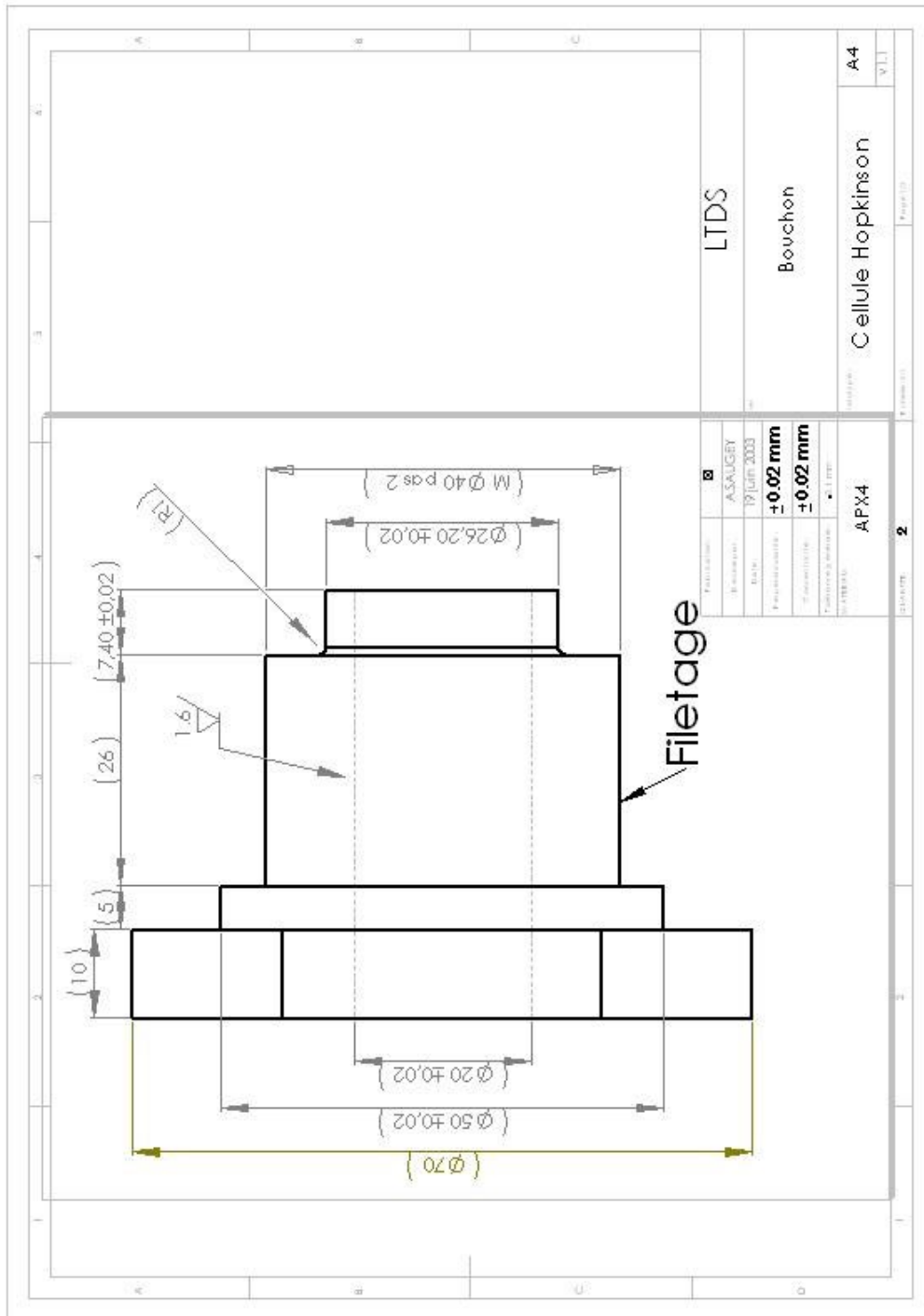


FIG. B.3: Plan du corps du prototype - I

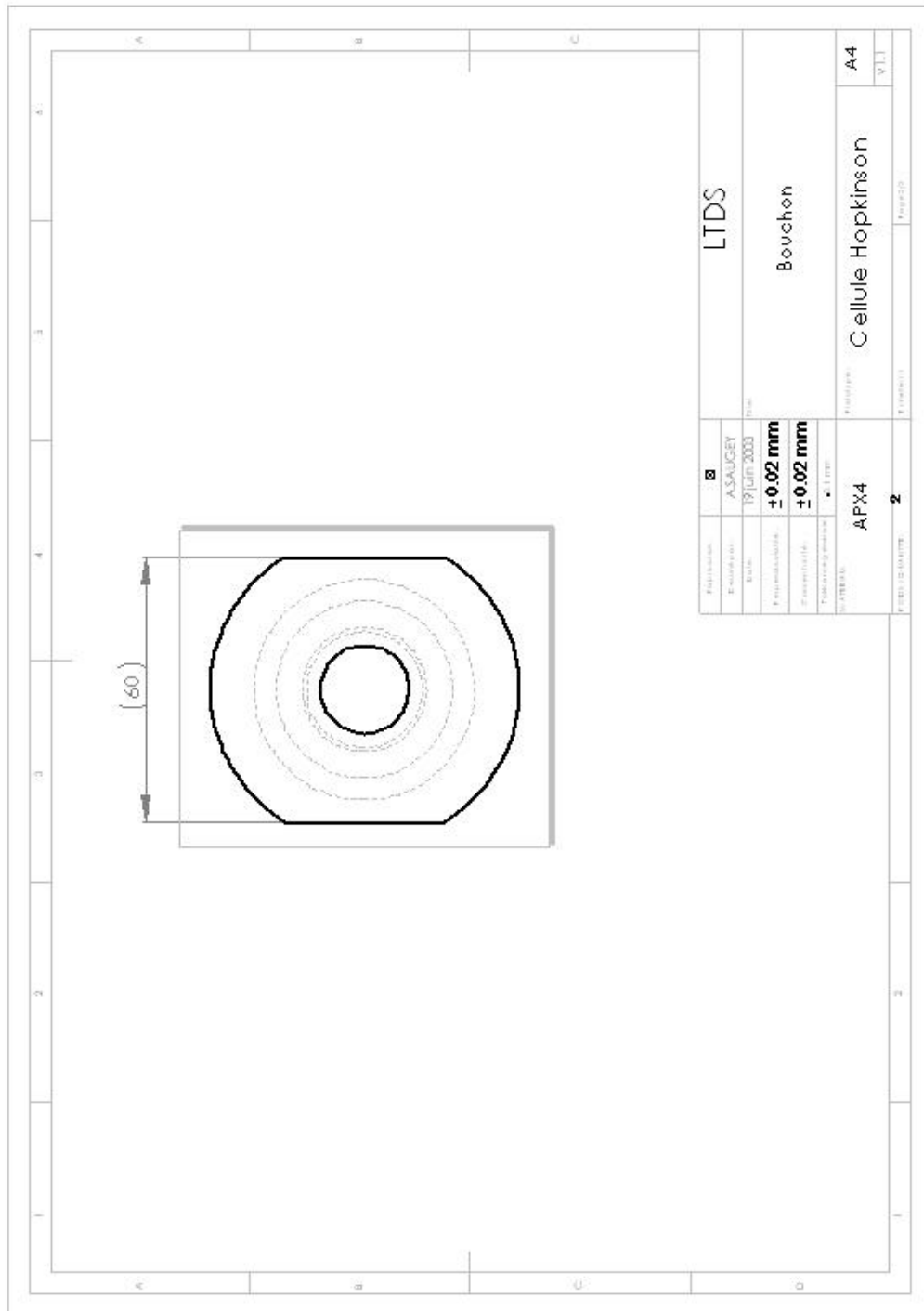


FIG. B.4: Plan du corps du prototype - I

Annexe C : Modélisation Elements Finis de l'écoulement autour d'une particule en mouvement axial dans un cylindre

Un modèle *Eléments Finis* de l'écoulement autour d'une particule en mouvement axial dans un cylindre a été réalisé à l'aide du code de calcul *FEMLAB*. Son interface graphique très conviviale et sa méthode de résolution des équations différentielles partielles permettent rapidement de décrire des problèmes d'écoulement laminaire avec conditions aux limites de glissement partiel. Le post-traitement intégré fournit directement la force de friction exercée pour une vitesse de déplacement unitaire de la particule.

C.1 Position du problème

On considère une particule se déplaçant à la vitesse \underline{U} sur l'axe d'un cylindre de rayon R rempli de fluide. En régime laminaire et pour un fluide visqueux incompressible, les équations de Navier-Stokes et de conservation de la matière s'écrivent, en variables réduites :

$$\begin{aligned}\Delta \underline{V} &= Re \underline{\nabla} P \\ \underline{\nabla} \cdot \underline{V} &= 0\end{aligned}$$

Les conditions aux limites sont :

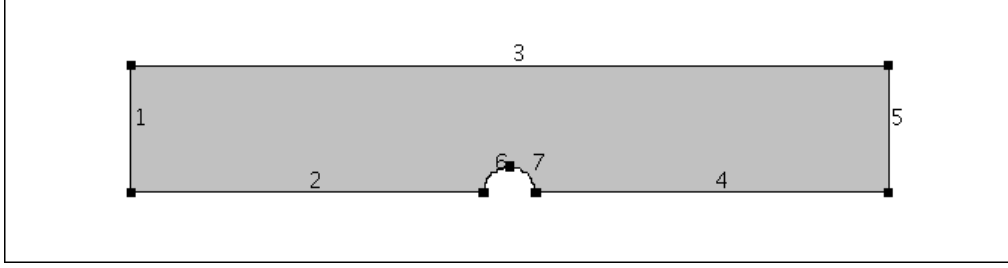
- le fluide au repos dans les directions non confinées :

$$\underline{V}|_{\infty} = \underline{0} \quad (\text{C.1})$$

- la continuité du champ de vitesse réduite sur la paroi de la particule :

$$\underline{V}|_{\mathcal{P}} = \underline{U} \quad (\text{C.2})$$

- la condition de glissement partiel sur les parois solides, exprimée en fonction des vitesses réduites parallèle $\underline{V}_{\parallel}|_{\mathcal{S}}$ et perpendiculaire $\underline{V}_{\perp}|_{\mathcal{S}}$ et de la longueur de glissement réduite

FIG. C.1: Représentation du domaine Ω et de la numérotation des segments.

δ/R :

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{R} \nabla_{\perp} V_{\parallel} \Big|_{\mathcal{S}} - V_{\parallel} \Big|_{\mathcal{S}} &= 0 \\ \underline{V}_{\perp} \Big|_{\mathcal{S}} &= 0 \end{aligned}$$

D'après la symétrie cylindrique du problème, ces équations s'écrivent en fonction des coordonnées (r, z) du repère lié au cylindre sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V_r}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{V_r}{r} \right) &= Re \frac{\partial P}{\partial r} \\ \frac{\partial^2 V_z}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_z}{\partial r} &= Re \frac{\partial P}{\partial z} \\ \frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{\partial V_z}{\partial z} + \frac{V_r}{r} &= 0 \end{aligned}$$

$$V_r|_{\infty} = 0$$

$$V_z|_{\infty} = 0$$

$$V_r|_{\mathcal{P}} = 0$$

$$V_z|_{\mathcal{P}} = U$$

$$\frac{\delta}{R} \frac{\partial V_z}{\partial r} \Big|_{\mathcal{S}} - V_z|_{\mathcal{S}} = 0$$

$$V_r|_{\mathcal{S}} = 0$$

C.2 Modélisation sous *FEMLAB*

Le domaine Ω étudié numériquement se résume à une demi-section longitudinale du cylindre, limitée dans la direction latérale. Elle est représentée figure C.1. L'option axi-symétrique de *FEMLAB* n'étant pas disponible, le module bi-dimensionnel a été utilisé. Il résout les systèmes d'équations à deux variables (x, y) du type

$$\begin{cases} \underline{\nabla} \cdot \underline{\Gamma} = \underline{F} & \text{dans } \Omega \\ -\underline{n} \cdot \underline{\Gamma} = \underline{G} + \left(\frac{\partial R}{\partial W} \right)^t \cdot \underline{\mu} & \text{sur } \partial\Omega \\ 0 = \underline{R} & \text{sur } \partial\Omega \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

La première équation est l'équation aux dérivées partielles. Les secondes et troisièmes correspondent à des conditions aux limites de type Neumann et Dirichlet. Les termes $\underline{\underline{\Gamma}}$, \underline{F} , \underline{G} et \underline{R} sont des fonctions des coordonnées (x, y) , de la solution W de 3 variables $W = (W_1(x, y), W_2(x, y), W_3(x, y))$ et de ses dérivées partielles. Le t dans la condition de Neumann indique une transposition. $\underline{\mu}$ est un vecteur de 3 multiplicateur de Lagrange.

En choisissant comme notation plus physique $(W_1(x, y), W_2(x, y), W_3(x, y)) = (W_x(x, y), W_y(x, y), P(x, y))$, en posant

$$\underline{\underline{\Gamma}} = \begin{pmatrix} -2\frac{\partial W_x}{\partial x} & -\left(\frac{\partial W_x}{\partial y} + \frac{\partial W_y}{\partial x}\right) \\ -\left(\frac{\partial W_x}{\partial y} + \frac{\partial W_y}{\partial x}\right) & -2\frac{\partial W_y}{\partial y} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\underline{F} = \begin{pmatrix} -Re\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{1}{y}\left(\frac{\partial W_x}{\partial y} + \frac{\partial W_y}{\partial x}\right) \\ -Re\frac{\partial P}{\partial y} + 2\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{W_y}{y}\right) \\ \frac{\partial W_x}{\partial x} + \frac{\partial W_y}{\partial y} + \frac{W_y}{y} \end{pmatrix}$$

et en identifiant les coordonnées $(x, y) = (z, r)$, et les variables à déterminer $(W_x, W_y, P) = (V_z, V_r, P)$, les équations de l'hydrodynamique sur le domaine Ω sont vérifiées. Les deux premières lignes de $\underline{\underline{\Gamma}}$ s'assimile aux tenseurs des dissipations visqueuses dans le fluide.

Les conditions aux limites sont respectées en choisissant

- sur les segments $\{1, 5\}$

$$\underline{R} = \begin{pmatrix} W_x \\ W_y \\ P \end{pmatrix}$$

$\frac{\partial R}{\partial W}$ est inversible et la condition de Neumann n'impose aucune restriction sur W en raison des multiplicateurs de Lagrange. La condition de Dirichlet impose la vitesse nulle.

- sur les segments $\{2, 4\}$

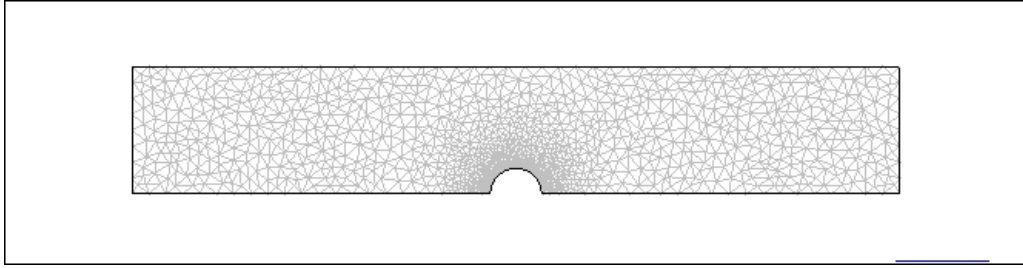
$$\underline{R} = \begin{pmatrix} 0 \\ -W_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad \underline{G} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

correspond à une condition mixte Neumann-Dirichlet de glissement total dans la direction tangentielle et vitesse radiale nulle $W_y = 0$.

- sur les segments $\{6, 7\}$

$$\underline{R} = \begin{pmatrix} W_x - U \\ W_y \\ 0 \end{pmatrix}$$

La condition de Dirichlet impose une vitesse unitaire $U = 1$ dans la direction x .

FIG. C.2: *Maillage du domaine Ω .*

– sur le segment $\{3\}$

$$\underline{R} = \begin{pmatrix} 0 \\ W_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad \underline{G} = \begin{pmatrix} -\frac{R}{\delta} W_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

correspond à une condition mixte Neumann-Dirichlet de glissement partiel. La longueur de glissement réduite est δ/R .

Afin de déterminer les champs de vitesse (W_x, W_y) et de pression P stationnaires, le domaine est maillé avec des éléments fluides de type Lagrange du second ordre (*c.f.* figure C.2).

La force de friction exercée sur la particule s'obtient en post-traitement par intégration des contraintes sur la surface soit :

$$F = \int_{\partial\Omega_{\{6,7\}}} \underline{\underline{\Gamma}} \cdot \underline{n} dS = \int_{\partial\Omega_{\{6,7\}}} \underline{\underline{\Gamma}} \cdot \underline{n} y dx dy \quad (\text{C.4})$$