



# UNIVERSITÉ FRANÇOIS-RABELAIS DE TOURS

École Doctorale EMSTU

Laboratoire INSERM U930 Équipe 5

**THÈSE** présentée par :

**Chloé TRARIEUX**

soutenue le 12 décembre 2014

pour obtenir le grade de Docteur de l'université de Tours.

Discipline : Sciences de la Vie et de la Santé, Spécialité : Acoustique physique

## MESURE DES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES NON LINÉAIRES PAR UNE MÉTHODE D'ACOUSTO-ÉLASTICITÉ DYNAMIQUE Application aux produits cosmétiques

THÈSE DIRIGÉE PAR :

DEFONTAINE Marielle  
CALLÉ Samuel

Ingénieur hospitalier, CHRU de Tours (directrice)  
Maître de conférences, INSERM U930, Tours (encadrant)

RAPPORTEURS :

GENNISSON Jean-Luc  
SCALERANDI Marco

Chargé de recherche, Institut Langevin, Paris  
Professeur, Politecnico di Torino, Italie

JURY :

BOUAKAZ Ayache  
BOU MATAR Olivier  
CALLÉ Samuel  
DEFONTAINE Marielle  
GENNISSON Jean-Luc  
PAYAN Cédric  
SCALERANDI Marco  
VRAY DIDIER

Directeur de recherche, INSERM U930, Tours  
Professeur, École Centrale de Lille  
Maître de conférences, INSERM U930, Tours  
Ingénieur hospitalier, CHRU de Tours  
Chargé de recherche, Institut Langevin, Paris  
Maître de conférences, LMA, Marseille  
Professeur, Politecnico di Torino, Italie  
Professeur, Creatis, Lyon

MEMBRES INVITÉS :

DUCOURET Guylaine  
MARCHAL Philippe  
RENAUD Guillaume  
TRANCHANT Jean-François

Ingénieur de recherche, ESPCI, Paris  
Ingénieur de recherche, LRGP, Nancy  
Chargé de recherche, LIB, Paris  
Responsable innovation matériaux et technologies, LVMH



# Remerciements

J'aimerais d'abord remercier les nombreux membres du jury. Faire tenir l'ensemble de leurs noms sur la page de garde du manuscrit fut certainement l'une des étapes les plus difficiles de la rédaction. Je remercie sincèrement Messieurs Marco Scalerandi et Jean-Luc Gennisson d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse. La relecture attentive de M. Scalerandi m'a réellement permis d'améliorer le manuscrit. Je remercie Olivier Bou Matar d'avoir consenti à présider mon jury de thèse, ainsi qu'Ayache Bouakaz, Cédric Payan et Didier Vray d'être venus à la soutenance (ou du moins d'avoir essayé), et d'avoir porté un regard spécialiste sur les différents domaines abordés dans cette thèse.

Je suis reconnaissante aux membres invités de ce jury de m'avoir fait bénéficier de leur savoir en rhéologie depuis le projet ANR Rheactif. Je remercie notamment Guylaine Ducouret pour son extrême gentillesse depuis ce TP de rhéologie à l'ESPCI, Philippe Marchal pour sa pédagogie et Jean-François Tranchant pour avoir toujours été force de propositions pertinentes jusqu'au choix de milieux fantaisistes à tester. Je remercie également Guillaume Renaud, doctorant originel de la DAET, d'avoir pris part à ce jury (tout un symbole!).

∴

Je tiens à remercier chaleureusement ma directrice de thèse, Marielle Defontaine, et mon encadrant de thèse, Samuel Callé. Merci à vous deux de m'avoir toujours soutenue et fait partager votre expérience et vos connaissances dans le domaine de l'acoustique. Je suis particulièrement reconnaissante à Marielle de mettre tant d'implication, de passion et de bonne humeur dans ce qu'elle entreprend, que c'est toujours un plaisir de travailler à ses côtés. Je remercie également la cadette des thèses DAET, Hélène Moreschi qui a su troquer les échantillons d'os pour les lignes de production. Rheawave peut s'appuyer sur ses intuitions justes et gagne, grâce à elle, sa moitié italienne. Vous rejoindre toutes les deux dans cette aventure est le plus bel aboutissement de ma thèse.

Ce travail de thèse a bénéficié de l'implication de diverses personnes. J'aimerais notamment remercier Améline Oisel et Nicolas Lhermitte pour leur investissement lors de leur stage. Merci également aux rhéologues de LVMH : Alex Poulin, qui m'a si bien accueillie lors de campagnes de mesures, et bien sûr à son successeur Laurent Néau.

Je remercie enfin tous ceux que j'ai rencontrés au sein de l'équipe 5 du laboratoire INSERM U930 de l'Université de Tours. Un grand merci à Jean-Yves Tartu pour avoir su fabriquer à la perfection nos cuves et autres fantaisies, et ce même à la dernière minute. Merci à Stéph pour ton sourire, ta gentillesse et tes super bons plans musicaux.

## REMERCIEMENTS

---

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué à l'ambiance agréable du labo, à savoir les doctorants et post-docs avec qui j'ai partagé un bureau, une partie de tarot, un fou rire... suivant la mode du moment : Tony, Audren, Marie (mon canapé est toujours dispo entre deux grèves SNCF), Rémi le brésilien, Emma et Caroline (bientôt la fin les filles !), Thomas, Aya, Leila, Manu, Axel, Domi, Dédé, Jean-René, Anthony, Joseph, Camille, Damien, Seb, Liviu, Iulian, Amira, Fatima, Jennifer... et les permanents Fred'O, Jean-Marc Gre., Jean-Marc Gi., Yassine et Jean-Pierre (qui a souvent gagné nos courses matinales, mais bon... t'avais un vélo !).

Merci à toute l'équipe d'Althais d'avoir su communiquer votre bonne humeur depuis les pauses café. Je remercie également Francky de m'avoir donné l'occasion d'encadrer quelques TP à Blois. Et pardon d'avoir autrefois si souvent confondu vos prénoms à Dom et toi...

Enfin, un énorme merci à Redouane Ternifi, qui à lui seul, cristallise la moitié de mes souvenirs de thèse. On aura fait les chaises musicales pour réussir à être collègues de bureau dans tous les bâtiments !

Je remercie également les doctorants qui avaient simplement commencé par partager un séminaire avec moi : Yann Quidé et Mariana Kasabova. À ma Bulgare préférée, reviens !

Je remercie bien sûr mes amis parisiens, notamment l'éternelle WT !

∴

Pour conclure, je remercie de tout mon cœur mes parents et mes soeurs, Anna et Lucie, d'être toujours soudés et présents pour moi (non Maman, je ne remercierai pas le chien) ; et bien sûr Raph, mon partenaire et soutien quotidien qui a accepté de me suivre des bancs de Jussieu à Tours. Merci pour tout cap'taine !

## REMERCIEMENTS

---

## REMERCIEMENTS

---

# Résumé

Peu d'outils ou capteurs ont été développés pour le contrôle qualité industriel de textures sur des lignes de production. L'utilisation de techniques sans contact, à base d'ondes acoustiques, présente un avantage évident dans les secteurs de l'agroalimentaire et de la cosmétique. L'acousto-élasticité dynamique (DAET) est une technique d'interaction entre une onde pompe basse-fréquence de compression/dilatation et une onde sonde ultrasonore, conduisant à l'estimation des propriétés viscoélastiques de la matière.

Nous avons, dans un premier temps, développé un modèle décrivant les variations du module viscoélastique : quantification des paramètres non linéaires élastiques ( $B/A$ ,  $C/A \dots$ ) et visqueux ( $\omega\eta_B/A$ ,  $\omega\eta_C/A \dots$ ). La méthode DAET et le modèle ont ensuite été validés dans des milieux homogènes (eau, huiles et gels) conduisant à des non-linéarités viscoélastiques faibles ( $B/A < 15$  et  $\omega\eta_B/A < 1$ ), essentiellement liées à la composition du fluide ou à un changement d'état. En revanche, les résultats les plus probants ont été obtenus dans les milieux granulaires ou constitués d'air (poudres sèches, mousses et billes creuses) : valeurs élevées des non-linéarités viscoélastiques (quadratiques, cubiques).

Cette méthode pourra s'avérer être une alternative intéressante à la rhéométrie conventionnelle, en particulier pour la caractérisation de ces fluides complexes.

**Mots clés :** Rhéologie acoustique, Acousto-élasticité dynamique, Sans contact, Visco-élasticité non linéaire, Module d'onde longitudinale, Paramètres non linéaires  $B/A$  et  $C/A$ .

## RÉSUMÉ

---

# Abstract

Few tools or sensors have been developed for industrial quality control of textures on production lines. The use of contactless techniques, based on acoustic waves, offers an obvious advantage in food industries and cosmetics. The dynamic acoustoelastic testing (DAET) is based on the interaction between a low-frequency compression/expansion pump wave and an ultrasound probe wave, leading to the quantification of the viscoelastic properties of the matter.

We have initially developed a model describing the variations of the viscoelastic modulus : quantification of nonlinear elastic ( $B/A$ ,  $C/A \dots$ ) and viscous ( $\omega\eta_B/A$ ,  $\omega\eta_C/A \dots$ ) parameters. The DAET method and related model were then validated in homogeneous media (water, oils and gels) leading to low values of viscoelastic nonlinearities ( $B/A < 15$  et  $\omega\eta_B/A < 1$ ), essentially governed by the fluid nature or state change. However, the most significant results were obtained in granular or air-based media (dry powders, foams and hollow beads) : high values of quadratic and cubic nonlinearities due to microinhomogeneities.

This method appears to be an interesting alternative to conventional rheometry, especially for the characterization of these complex fluids.

**Keywords :** Acoustic rheology, Dynamic acoustoelasticity, Non-contact, Nonlinear viscoelasticity, Longitudinal wave modulus, Nonlinearity parameters  $B/A$  and  $C/A$ .

## ABSTRACT

---

# Table des matières

|                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction</b>                                                                  | <b>15</b> |
| <b>1 Viscoélasticité : Enjeux et méthodes de mesure</b>                              | <b>19</b> |
| 1.1 Enjeux du suivi des propriétés viscoélastiques effectives . . . . .              | 20        |
| 1.1.1 Intérêt d'une mesure de viscoélasticité et enjeux industriels . . . . .        | 20        |
| 1.1.2 Enjeux économiques pour les industries . . . . .                               | 23        |
| 1.1.3 Quel est le marché des capteurs ? . . . . .                                    | 24        |
| 1.2 Les dispositifs de mesure des propriétés viscoélastiques "sur le marché" . . . . | 26        |
| 1.2.1 La mesure de propriétés viscoélastiques en R&D . . . . .                       | 27        |
| 1.2.2 La mesure de propriétés viscoélastiques en production . . . . .                | 32        |
| 1.3 Les approches acoustiques . . . . .                                              | 34        |
| 1.3.1 Méthodes acoustiques linéaires . . . . .                                       | 34        |
| 1.3.2 Méthodes acoustiques non linéaires, sensibles aux microinhomogénéités          | 35        |
| 1.3.3 DAET . . . . .                                                                 | 37        |
| 1.4 Conclusions . . . . .                                                            | 39        |
| <b>2 L'expérience d'acousto-élasticité dynamique, DAET</b>                           | <b>41</b> |
| 2.1 Description et caractérisation du dispositif expérimental . . . . .              | 42        |
| 2.1.1 Principe général . . . . .                                                     | 42        |
| 2.1.2 Caractéristiques de l'onde pompe basse-fréquence . . . . .                     | 44        |
| 2.1.3 Caractéristiques de l'onde sonde ultrasonore . . . . .                         | 47        |
| 2.1.4 Acquisition des signaux et synoptique d'ensemble . . . . .                     | 49        |
| 2.1.5 Influence de la cuve de test sur l'onde basse-fréquence . . . . .              | 50        |
| 2.2 Analyse préliminaire des signaux ultrasonores et basses-fréquences bruts . .     | 53        |
| 2.2.1 Modulations du temps de vol, TOFM . . . . .                                    | 53        |
| 2.2.2 Modulations relatives de l'amplitude, RAM . . . . .                            | 54        |
| 2.2.3 Diagramme d'acousto-élasticité dynamique . . . . .                             | 54        |
| 2.3 Correction des déphasages entre TOFM et pression basse-fréquence . . . . .       | 56        |
| 2.3.1 Influence de la détection de l'écho ultrasonore . . . . .                      | 56        |

|          |                                                                                             |           |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.3.2    | Influence de la diffraction de l'onde basse-fréquence . . . . .                             | 57        |
| 2.3.3    | Phénomène de convection de l'onde basse-fréquence sur les impulsions ultrasonores . . . . . | 59        |
| 2.3.4    | Bilan de la correction appliquée . . . . .                                                  | 63        |
| 2.4      | Modules et non-linéarités viscoélastiques . . . . .                                         | 63        |
| 2.4.1    | Expression classique des modules longitudinaux élastiques et visqueux                       | 63        |
| 2.4.2    | Mesure des non-linéarités élastiques : lien entre TOFM et $\Delta M'$ . . .                 | 64        |
| 2.4.3    | Mesure des non-linéarités dissipatives : lien entre RAM et $\Delta M''$ . .                 | 67        |
| 2.5      | Conclusions . . . . .                                                                       | 68        |
| <b>3</b> | <b>Estimation de paramètres viscoélastiques non linéaires adaptés à la méthode DAET</b>     | <b>71</b> |
| 3.1      | État de l'art de l'élasticité non linéaire . . . . .                                        | 72        |
| 3.1.1    | Équation décrivant la non-linéarité classique . . . . .                                     | 72        |
| 3.1.2    | Comportement hystérétique . . . . .                                                         | 74        |
| 3.1.3    | Quelques études utilisant la méthode DAET . . . . .                                         | 75        |
| 3.2      | Modèle analytique de viscoélasticité non linéaire . . . . .                                 | 75        |
| 3.2.1    | Élasticité non linéaire . . . . .                                                           | 76        |
| 3.2.2    | Prise en compte d'une viscosité non linéaire . . . . .                                      | 78        |
| 3.2.3    | Lien entre le modèle et l'expérience DAET . . . . .                                         | 78        |
| 3.3      | Modèle numérique et traitement du signal . . . . .                                          | 80        |
| 3.3.1    | Schéma général . . . . .                                                                    | 81        |
| 3.3.2    | Suréchantillonnage des signaux . . . . .                                                    | 81        |
| 3.3.3    | Synchronisation des phases du TOFM expérimental et de la pression théorique $P_0$ . . . . . | 84        |
| 3.3.4    | Lecture des harmoniques . . . . .                                                           | 85        |
| 3.3.5    | Ajout de l'offset . . . . .                                                                 | 87        |
| 3.4      | Conclusions . . . . .                                                                       | 88        |
| <b>4</b> | <b>Mesures DAET dans des fluides homogènes</b>                                              | <b>89</b> |
| 4.1      | L'eau, un milieu de référence . . . . .                                                     | 90        |
| 4.1.1    | Méthode d'insertion/substitution . . . . .                                                  | 90        |
| 4.1.2    | Observations des mesures DAET dans l'eau . . . . .                                          | 91        |
| 4.2      | Mesures DAET dans différentes huiles . . . . .                                              | 95        |
| 4.2.1    | Matériels et méthodes . . . . .                                                             | 95        |
| 4.2.2    | Résultats des mesures DAET dans les huiles . . . . .                                        | 97        |
| 4.3      | Mesures DAET dans des gels viscoélastiques . . . . .                                        | 103       |
| 4.3.1    | Matériels et méthodes . . . . .                                                             | 103       |

## TABLE DES MATIÈRES

---

|          |                                                                                                    |            |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.2    | Résultats des mesures DAET dans les gels . . . . .                                                 | 105        |
| 4.4      | Suivis de cinétique . . . . .                                                                      | 108        |
| 4.4.1    | Matériels et méthodes . . . . .                                                                    | 108        |
| 4.4.2    | Résultats DAET des suivis de cinétique . . . . .                                                   | 110        |
| 4.5      | Conclusion . . . . .                                                                               | 115        |
| <b>5</b> | <b>Mesures DAET dans des milieux hétérogènes</b>                                                   | <b>117</b> |
| 5.1      | Caractérisation de milieux granulaires saturés en eau . . . . .                                    | 118        |
| 5.1.1    | Matériels et méthodes . . . . .                                                                    | 118        |
| 5.1.2    | Résultats des mesures DAET dans des billes saturées d'eau . . . . .                                | 120        |
| 5.2      | Caractérisation de milieux granulaires à base de gélatine . . . . .                                | 133        |
| 5.2.1    | Préparation des échantillons . . . . .                                                             | 133        |
| 5.2.2    | Mesures DAET . . . . .                                                                             | 134        |
| 5.3      | Caractérisation de billes pleines et creuses . . . . .                                             | 141        |
| 5.3.1    | Matériels et méthodes . . . . .                                                                    | 142        |
| 5.3.2    | Caractérisation des billes de silice pleines . . . . .                                             | 143        |
| 5.3.3    | Caractérisation des billes de silice creuses . . . . .                                             | 144        |
| 5.4      | Étude préliminaire sur les poudres sèches . . . . .                                                | 147        |
| 5.4.1    | Matériels et méthodes . . . . .                                                                    | 147        |
| 5.4.2    | Résultats des mesures DAET dans les poudres sèches . . . . .                                       | 149        |
| 5.5      | Étude préliminaire sur les mousses . . . . .                                                       | 150        |
| 5.5.1    | Matériels et méthodes . . . . .                                                                    | 150        |
| 5.5.2    | Résultats des mesures DAET dans les mousses . . . . .                                              | 150        |
| 5.6      | Conclusion . . . . .                                                                               | 152        |
|          | <b>Conclusion</b>                                                                                  | <b>153</b> |
|          | <b>Annexes</b>                                                                                     | <b>159</b> |
| <b>A</b> | <b>Caractérisation rhéométrique des gels viscoélastiques : <i>Carbopol</i> et <i>Rhodicare</i></b> | <b>159</b> |
| A.1      | Présentation du protocole expérimental . . . . .                                                   | 160        |
| A.2      | Analyses oscillatoires . . . . .                                                                   | 160        |
| A.3      | Analyses d'écoulement . . . . .                                                                    | 165        |
| <b>B</b> | <b>Caractérisation rhéométrique des temps de gel dans la Gélatine et le Silicone</b>               | <b>167</b> |
| B.1      | Présentation du protocole expérimental . . . . .                                                   | 167        |

## TABLE DES MATIÈRES

---

|                                              |            |
|----------------------------------------------|------------|
| B.2 Détermination des temps de gel . . . . . | 168        |
| <b>Bibliographie</b>                         | <b>170</b> |

# Introduction

De nos jours, l'industrie cosmétique assiste à l'émergence de nouveaux produits industriels issus d'une chimie de pointe. Émulsions stabilisées, mousses aériennes, milieux granulaires qui ne sédimentent pas..., tous ces milieux complexes et multiphasiques ont été formulés selon des propriétés d'usage qui répondent à un cahier des charges spécifique : mode d'application, packaging du produit, rendu sensoriel... La formulation de ces produits est alors gouvernée par des exigences de comportements rhéologiques du produit fini.

Pour s'assurer de la conformité des produits, un contrôle qualité du produit fini est réalisé. Depuis l'instauration en 2004 des technologies d'analyse des procédés (PAT, *Process Analytical Technology*) dans l'industrie pharmaceutique, le contrôle qualité du produit fini laisse place au contrôle de process en ligne dans de nombreux autres secteurs comme la cosmétique ou l'agroalimentaire.

Une altération de texture du produit fini peut être révélée par une mesure quantitative des propriétés viscoélastiques. En production industrielle, développer un dispositif de suivi de viscoélasticité intégré à la chaîne de production est une vraie réponse aux besoins de traçabilité et d'automatisation de ces industries, mais aussi au respect des normes sanitaires exigeantes liées à ces domaines.

La méthode la plus répandue est la rhéométrie, qui fournit une mesure des propriétés viscoélastiques de la matière en réponse à un effort de cisaillement. Les approches acoustiques offrent alors la possibilité d'un sondage sans contact de la matière, fortement utile pour les industries soumises à des normes d'hygiène strictes, ou fabriquant des produits fragiles facilement déstructurés par des techniques mécaniques. Différentes informations peuvent être obtenues à partir des mesures de vitesse et d'atténuation des ondes, selon l'emploi d'ondes de cisaillement ou longitudinales : viscoélasticité de cisaillement d'une part, ou liée à la compressibilité du milieu d'autre part. À côté de ces méthodes d'acoustique linéaire, des méthodes d'acoustique non linéaire offrent une sensibilité plus élevée pour quantifier la présence d'inhomogénéités d'un milieu telles que des contacts entre des grains, des fissures ou micro-endommagements, des microbulles d'air...

Parmi l'ensemble des méthodes non linéaires, nous nous intéressons spécifiquement à la méthode d'acousto-élasticité dynamique (DAET, *Dynamic Acousto-Elastic Testing*). Cette méthode est basée sur l'interaction de deux ondes : une onde sonde constituée d'impulsions ultrasonores et une onde pompe basse-fréquence qui génère des cycles de compression/dilatation. Les paramètres acoustiques de l'onde sonde – temps de vol et amplitude

– varient selon les différents états de contrainte dynamique appliqués par l’onde pompe, conduisant à la mesure de deux paramètres : modulations du temps de vol (TOFM, *Time Of Flight Modulations*) et modulations de l’amplitude (RAM, *Relative Amplitude Modulations*). Ces paramètres permettent de quantifier les variations du module viscoélastique longitudinal ou de compression de la matière.

Cette méthode a initialement été développée au laboratoire pour la détection de micro-endommagement dans le tissu osseux trabéculaire (G. Renaud [1] et H. Moreschi [2], Université de Tours). Il est en effet suspecté qu’un des facteurs aggravant l’ostéoporose est le niveau d’endommagement de l’os. Dans ce contexte, ces deux auteurs ont montré que la méthode DAET était bien sensible à la présence de microfissures dans un solide, de microbulles d’air dans un fluide, mais aussi à une certaine viscoélasticité des tissus, notamment l’état du collagène. En effet, certaines mesures DAET ont montré des comportements inattendus entre des échantillons d’os préparés différemment : nettoyage au CO<sub>2</sub> supercritique, préservant la nature du collagène ou cuisson dans un bain acide, détruisant ce collagène. Cette sensibilité à la viscoélasticité du milieu a ouvert ainsi plus largement les applications potentielles à l’industrie. Les secteurs de la cosmétique et de l’agroalimentaire regroupant des fabrications de matériaux d’une très grande diversité, complexité et fonctionnalités sensorielles, ont été assez rapidement identifiés comme des domaines d’intérêt prioritaire. C’est dans cette perspective qu’a été défini le sujet de thèse : applicabilité et sensibilité de la méthode DAET à différents matériaux utiles à l’industrie cosmétique. Cette thèse a d’ailleurs été cofinancée par la société LVMH – Dior Recherche, et notamment le département Innovation Matériaux et Technologies, sous la cotutelle de Mr Jean-François Tranchant. Ce travail s’inscrit aussi dans le cadre d’un projet ANR RHEACTIF (RHéologie ACOustique : Transfert vers l’Industrie, applications aux Fluides cosmétiques et bétons) sur la période 2010-2013, dans le but justement d’étudier l’applicabilité de la méthode DAET sur des produits industriels cosmétiques et cimentiers. Ce projet a ainsi rassemblé plusieurs partenaires, côté industriel, la société LVMH (Jean-François Tranchant, Alex Poulin et Laurent Néau) et la société Italcementi (Jean-Claude Haenel), et côté académique, les laboratoires PPMD UMR 7617 (Guylaine Ducouret) et LRGP UMR 7274 (Philippe Marchal) notamment pour compléter le consortium par leur expertise en rhéologie expérimentale et théorique, et enfin la structure de valorisation SPVC (Christelle Rivas) de l’Université de Tours.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres. Le 1<sup>er</sup> chapitre expose les enjeux à la fois scientifiques, technologiques et économiques de la mesure des propriétés viscoélastiques en Recherche et Développement, et surtout en production industrielle. Sont notamment présentés les dispositifs de mesures les plus couramment utilisés : méthodes de rhéologie standard, mais également des technologies de rhéométrie adaptée ou couplée à d’autres techniques. Le potentiel des méthodes acoustiques en linéaire et non linéaire est aussi évoqué.

Le principe de la méthode d’Acousto-Élasticité Dynamique (DAET) ainsi que sa mise en œuvre expérimentale sont présentés plus en détail dans le 2<sup>ème</sup> chapitre. Les caractéristiques des ondes utilisées et l’influence de certains facteurs expérimentaux sur la mesure DAET (cuve de test, mesure de la pression basse-fréquence...) font l’objet d’une attention particulière dans ce chapitre. Enfin, nous montrons comment les modulations de temps de

vol et d'atténuation sont reliées aux variations des propriétés viscoélastiques du matériau (non-linéarité élastique et visqueuse).

L'enjeu du développement d'un capteur de texture sur les lignes de production nécessite de fournir non plus des résultats sous forme de graphes, mais des mesures quantitatives, reproductibles et sensibles à toute modification du milieu testé. Dans ce but, nous avons décidé de construire un score ou un indicateur de la viscoélasticité du milieu testé. Cet objectif a nécessité de s'intéresser à des disciplines au croisement de l'acoustique non linéaire et de la rhéologie et a conduit au développement d'un modèle qui est présenté dans le chapitre 3. Ce modèle décrit les variations du module longitudinal viscoélastique et permet d'aboutir à l'écriture de paramètres non linéaires élastiques ( $B/A$ ,  $C/A...$ ) et visqueux ( $\omega\eta_B/A$ ,  $\omega\eta_C/A...$ ). L'application de ce modèle à nos signaux expérimentaux (TOFM et Pression basse-fréquence) a nécessité un traitement du signal adapté qui est également présenté.

Dans le chapitre 4, la méthode DAET et le modèle ont d'abord été appliqués à des milieux homogènes, afin de valider et tester la sensibilité des paramètres mesurés dans des produits bien connus. La sensibilité à la viscosité de cisaillement et à la nature des fluides newtoniens est étudiée. Des suivis de cinétique de durcissement et de gélification ont également été réalisés.

Des milieux complexes, cibles des industries cosmétiques, ont été testés par l'approche DAET, et les résultats sont consignés dans le chapitre 5. Des milieux granulaires constitués de billes sont étudiés à travers plusieurs facteurs : influence de la taille des billes, de la nature des fluides saturants (eau ou gélatine) et de la compacité. Finalement, des milieux constitués d'air sont étudiés : billes creuses saturées d'eau, poudres sèches et mousses.

## INTRODUCTION

---

# Chapitre 1

## Viscoélasticité : Enjeux et méthodes de mesure

### Sommaire

---

|            |                                                                                           |           |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.1</b> | <b>Enjeux du suivi des propriétés viscoélastiques effectives . . . .</b>                  | <b>20</b> |
| 1.1.1      | Intérêt d'une mesure de viscoélasticité et enjeux industriels . . . .                     | 20        |
| 1.1.2      | Enjeux économiques pour les industries . . . . .                                          | 23        |
| 1.1.3      | Quel est le marché des capteurs ? . . . . .                                               | 24        |
| <b>1.2</b> | <b>Les dispositifs de mesure des propriétés viscoélastiques "sur le marché" . . . . .</b> | <b>26</b> |
| 1.2.1      | La mesure de propriétés viscoélastiques en R&D . . . . .                                  | 27        |
| 1.2.2      | La mesure de propriétés viscoélastiques en production . . . . .                           | 32        |
| <b>1.3</b> | <b>Les approches acoustiques . . . . .</b>                                                | <b>34</b> |
| 1.3.1      | Méthodes acoustiques linéaires . . . . .                                                  | 34        |
| 1.3.2      | Méthodes acoustiques non linéaires, sensibles aux microinhomogénéités . . . . .           | 35        |
| 1.3.3      | DAET . . . . .                                                                            | 37        |
| <b>1.4</b> | <b>Conclusions . . . . .</b>                                                              | <b>39</b> |

---

La pluralité et la complexité des produits industriels ne font qu'accroître le besoin de caractérisation de leur texture. De là naissent de nouveaux enjeux industriels et économiques qui justifient l'importance de mesurer la texture et la viscoélasticité de la matière. Nous présenterons dans ce chapitre les enjeux du suivi des propriétés viscoélastiques, ainsi que les dispositifs de mesure actuellement utilisés en R&D et en production. Nous précisons l'importance et le potentiel des méthodes acoustiques pour la mesure des propriétés viscoélastiques, et une attention toute particulière sera finalement portée à la méthode d'acoustoélasticité dynamique.

### 1.1 Enjeux du suivi des propriétés viscoélastiques effectives

Cette section illustre l'émergence de nouveaux produits industriels complexes dans les domaines du génie civil, de l'agroalimentaire ou de la cosmétique. La caractérisation de la texture de ces produits, notamment par la mesure des propriétés viscoélastiques, répond aussi bien à des enjeux industriels (aide à la formulation en R&D, contrôle qualité en production, attente pour un contrôle en ligne sans contact...), qu'à des enjeux économiques et une demande sur le marché mondial des capteurs.

#### 1.1.1 Intérêt d'une mesure de viscoélasticité et enjeux industriels

##### 1.1.1.1 Richesse et complexité des matières

Les Romains utilisaient déjà un béton à base de chaux, d'agréats céramiques et de tufs volcaniques, en témoigne la coupole du Panthéon de Rome construite vers l'an 125 après J.C. [3, 4]. De nos jours, la confection du béton ajoute systématiquement aux trois composants de base (ciment, eau et granulats) un ou plusieurs adjuvants : superplastifiant, retardateur de prise, rétenteur d'eau..., ainsi que des additions : granulats fins ("fines", *fillers*), fumées de silice, cendres volantes... [4, 5]. Dans le domaine du génie civil, comme dans d'autres domaines, nous assistons ainsi à l'émergence de nouveaux produits industriels multiphasiques, multifonctionnels et de plus en plus complexes.

La formulation de ces produits relève d'une chimie de pointe qui doit répondre à des exigences sur le comportement rhéologique. La formulation doit par exemple prendre en compte la thixotropie, c'est-à-dire l'évolution des propriétés viscoélastiques au cours du temps sous l'application d'une contrainte (ou gradient de vitesse) constante. La thixotropie d'une peinture permet ainsi d'obtenir une viscosité faible pour un bon rendu<sup>1</sup> au moment de l'application, puis une viscosité plus élevée pour éviter les coulures lors du séchage [6].

Les industries de l'agroalimentaire ou de la cosmétique n'ont rien à envier aux industries du génie civil ou des peintures en terme de complexité des matériaux fabriqués. Non seulement, elles couvrent un domaine très varié de produits : émulsions, mousses, granulaires, pâtes aérées..., mais aussi des méthodes de fabrication et donc de caractérisation tout aussi riches.

---

1. Le rendu d'une peinture définit son aptitude à aplanir les irrégularités laissées par le pinceau. L'aptitude au rendu est gouvernée par la tension de surface de la peinture.

## 1.1. ENJEUX DU SUIVI DES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES EFFECTIVES

---

La formulation de ces produits permet d'obtenir également de nouvelles textures s'adaptant aux goûts et envies des consommateurs. Le besoin d'innover en **texture** est constant dans bien des domaines industriels et peut être évalué au moyen d'analyse sensorielle. Ce champ méthodologique se base sur les sensations que le sujet perçoit avec ses cinq sens lors d'un contact avec un produit. L'impression sensorielle est primordiale dans certains domaines comme la cosmétique (l'odeur d'un parfum, la couleur d'un fard à paupières, le goût d'un rouge à lèvres) ou l'agroalimentaire (l'onctuosité d'un yaourt, le son qu'émet le craquant d'un biscuit). Ce sont des approches multifactorielles et multidisciplinaires. Par exemple, les méthodes rhéologiques permettent une compréhension des comportements perçus lors de l'évaluation sensorielle de la texture [7]. De fait, l'évaluation sensorielle peut être, entre autres facteurs, traduite quantitativement et même prédite par la caractérisation des **propriétés viscoélastiques** [8].

### 1.1.1.2 Problématiques de mesures et besoins industriels

Pour transformer la complexité et la richesse de ces matériaux en nouveaux enjeux industriels, il faut notamment comprendre leurs comportements mécaniques. En recherche et développement, la mesure des propriétés viscoélastiques est un outil d'aide à la **formulation** de nouveaux produits. Les mesures rhéologiques permettent au formulateur d'obtenir des produits dont les propriétés d'usage répondent à un cahier des charges précis (mode d'application, packaging d'un produit, rendu sensoriel...).

À titre d'exemple, des obligations externes telles que des **normes** européennes peuvent obliger les industriels à bannir certaines matières premières, ce qui peut altérer les propriétés du produit fini. En cosmétique, une directive du COLIPA (*the European Cosmetic Toiletry and Perfumery Association*, nouvellement renommé *Cosmetics Europe*) déconseille l'utilisation de certains dérivés du pétrole depuis 1998. Néanmoins, la suppression et le remplacement des corps gras dérivés du pétrole dans des rouges à lèvres (RAL) ont fait apparaître des problèmes d'exsudation<sup>2</sup>, de cristallisation ou de rancissement [9]. De même, suite à la crise de la vache folle, une directive européenne a interdit l'utilisation de tous dérivés bovins, ovins ou caprins en cosmétique. Trouver une protéine de substitution qui redonne aux lèvres le pulpeux qu'apportait le collagène s'est alors avéré un vrai enjeu industriel compétitif [9]. Toute altération de texture du produit fini montre bien la nécessité d'approches rhéologiques quantitatives en formulation.

Dans un autre contexte de mesure, l'utilisation de plusieurs appareils peut s'avérer nécessaire pour le suivi d'une **transition de phase** d'un même matériau. Le passage d'un instrument de mesures à l'autre nuit souvent à la compréhension des phénomènes observés. Le formulateur doit en effet savoir distinguer les différences d'approches méthodologiques, et les rapporter au comportement du produit testé. Il est difficile par exemple de mesurer la consistance d'une pâte de RAL avec un rhéomètre en dessous de 50°C. Des mesures de rupture et de pénétration du produit fini dans son étui sont alors préférentiellement utilisées pour caractériser un RAL à l'état solide [8]. Une méthode permettant de suivre des transitions de phase liquide-solide avec un seul appareil serait donc très appréciée dans l'industrie cosmétique (RAL, mascara), mais aussi dans le génie civil pour caractériser le

---

2. Le phénomène d'exsudation correspond à la présence anormale d'un de ses constituants sous forme de microgouttelettes à la surface du rouge à lèvres (transpiration).

## 1.1. ENJEUX DU SUIVI DES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES EFFECTIVES

---

suivi d'une prise de béton.

La mesure de la viscoélasticité des produits est également nécessaire tout au long de la chaîne de production industrielle. Lorsque l'on formule, prépare ou transforme des matières premières, de nombreuses interactions ont lieu entre les constituants, qui modifient la texture de ces matières bien souvent de manière irréversible [7]. La texture d'un produit varie donc de la matière première au produit fini. La texture d'un produit n'est pas une grandeur physique à part entière. Plusieurs grandeurs physiques pourraient lui être associées pour la définir. La plus utilisée est la viscoélasticité qu'elle soit de cisaillement (rhéologie standard) ou de volume (liée à la compressibilité de la matière). Dans ce chapitre, nous emploierons indifféremment les dénominations "texture" et "viscoélasticité". La mesure des propriétés rhéologiques permet de prévoir le comportement mécanique et de s'assurer de la conformité des produits, à différents stades de la production : du contrôle des matières premières jusqu'au **contrôle qualité** du produit en cours et vieillissant. Actuellement, les industries réalisent souvent un prélèvement à différentes étapes-clés de l'élaboration du produit pour analyser l'échantillon au sein d'un laboratoire R&D. Outre d'évidentes problématiques d'hygiène, l'automatisation, la traçabilité ou encore la perspective de générer des économies (temps, énergie, matière première) constituent de fortes attentes chez les industriels dans la fabrication d'un produit. Développer un dispositif de suivi de viscoélasticité intégré à la chaîne de production, afin d'obtenir un contrôle de *process* en ligne, est une vraie réponse à leur besoin.

Le concept de "qualité par la conception" (QbD, *Quality by Design*) considère qu'un haut degré de qualité d'un produit ne peut pas être atteint en réalisant uniquement des tests du produit final, mais plutôt en concevant de manière intelligente tout le procédé de fabrication et en intégrant des critères pertinents de suivi de production [10]. La technologie capable de transcrire ce concept en réalité industrielle est la "technologie d'analyse des procédés" (PAT, *Process Analytical Technology*). La PAT contrôle les propriétés intrinsèques du produit en cours de fabrication. Elle se base sur le principe selon lequel la qualité d'un produit doit être évaluée dès la phase de production, afin que, si des variations dans les matériaux bruts ou en cours de fabrication sont constatées, elles puissent être compensées par des ajustements de procédé. Le contrôle qualité du **produit fini** laisse alors place à un **contrôle en ligne**. L'agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux (FDA, *Food and Drug Administration*) a fortement recommandé en 2004 l'utilisation des PAT dans l'industrie pharmaceutique [11]. Depuis, l'utilisation des PAT s'étend à différents secteurs industriels qui doivent faire face à des demandes strictes en terme de contrôle qualité, sécurité et traçabilité, comme celui de l'agroalimentaire [12].

L'enjeu du suivi de texture est également celui de trouver des capteurs **sans contact**, utiles aux industries soumises à des normes d'hygiène strictes comme la pharmaceutique, l'agroalimentaire ou la cosmétique. Une étude de marché [13] réalisée par D&Consultants en 2010 et financée par l'incubateur *Lancéo Innovation* et le concours *Oséo Émergence*, a montré que les secteurs du génie civil, de la cosmétique, puis de l'agroalimentaire étaient les plus réceptifs à une technologie de mesure sans contact des propriétés viscoélastiques de fluides et solides (cf. figure 1.1). L'industrie des Bétons et ciments s'est montrée fortement intéressée pour des raisons de suivi de prise que ne permettent pas les instruments de rhéologie standard. Par ailleurs, cette industrie a su saisir le bénéfice de la chimie de pointe permettant d'apporter de vraies qualités d'usages à leurs produits (retardateurs,

## 1.1. ENJEUX DU SUIVI DES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES EFFECTIVES

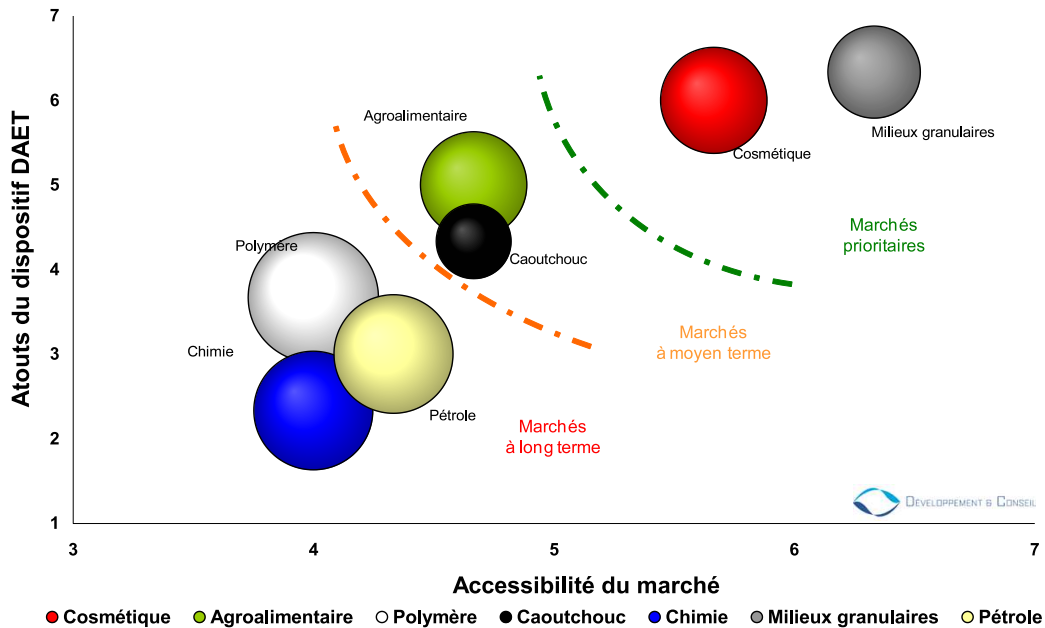


FIGURE 1.1 – Hiérarchisation des domaines d'application de la technologie DAET, définie comme un "dispositif de mesure des propriétés viscoélastiques de fluides et solides sans contact". Cette étude est obtenue par le cabinet D&Consultants [13] d'après des entretiens avec 13 experts et leaders d'opinion. Les qualificatifs employés pour définir les atouts du dispositif DAET étaient notamment : mesure sans contact, effort de volume (compression/dilatation), différents milieux (fluides et solides).

lisseurs...).

### 1.1.2 Enjeux économiques pour les industries

Nous avons vu que le suivi des propriétés viscoélastiques peut présenter une réelle aide lors de la formulation de produits par exemple. Ce suivi cristallise également des enjeux économiques importants en production industrielle. L'équipement des lignes de production industrielle en dispositifs de mesure de texture permet de réaliser notamment :

- une **économie de matières premières**

Dans l'industrie du yaourt, une économie de 0,1% de poudre texturante (matière première couteuse) peut engendrer plusieurs centaines de milliers d'euros d'économie par an, sur une usine de production comprenant 4 à 5 lignes.

- une **économie de temps de process**

Diagnostiquer rapidement un problème qualité représente une économie de temps. Dans l'industrie des crèmes cosmétiques, un test rhéologique en laboratoire est effectué juste après la préparation d'une cuve d'émulsion et avant l'étape de conditionnement. Si le produit n'est pas conforme, il est réacheminé en cuve et de nouveau émulsionné, ce qui peut engendrer 1 ou 2 jours de perte de production (vidage de cuve, nouveau process, remplissage). Dans le pire des cas (second échec du contrôle

## 1.1. ENJEUX DU SUIVI DES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES EFFECTIVES

---

qualité), l'ensemble du contenu doit être jeté, ce qui peut représenter jusqu'à plusieurs tonnes de matières premières par cuve (volume < 5 tonnes).

- une **augmentation de la performance des process**

La performance des process peut être augmentée en diminuant par exemple les problèmes de sécurité. L'industrie agroalimentaire utilise des étapes d'hydratation lors de la fabrication de poudres pour faciliter notamment la circulation de celles-ci dans la chaîne de production. Une surhydratation est consommatrice d'énergie et de temps de séchage à la fin du process. En revanche, une sous-hydratation peut entraîner un encombrement vite dangereux dans les éléments hydrauliques, contraignant à un arrêt de la chaîne de production étant donné le risque de casse matérielle.

- une **augmentation du contrôle qualité** industriel

Outre l'intérêt d'une traçabilité, un contrôle qualité du produit fini et en cours de fabrication permet la conformité aux normes imposées et le respect des attentes des consommateurs.

### 1.1.3 Quel est le marché des capteurs ?

#### 1.1.3.1 Le marché de la mesure des propriétés physiques

Le marché de la mesure des propriétés viscoélastiques s'inscrit dans le vaste marché de la mesure physique, couvrant à la fois des dispositifs utilisés en R&D pour les laboratoires et des dispositifs pour les contrôles qualité et process en production.

Le marché mondial des équipements de mesure des propriétés physiques en R&D représente 2 Md€ avec un taux de croissance annuel de 4% (2009, Frost&Sullivan [13]). La répartition selon différentes familles d'équipement est représentée sur la figure 1.2. La part de marché dédiée à la mesure des propriétés viscoélastiques concerne les analyseurs thermiques (DMTA, *Dynamic Mechanical Thermic Analyser*) représentant 22% du marché pour un chiffre d'affaire d'environ 430 M€ et les viscosimètres/rhéomètres représentant 12% du marché pour un chiffre d'affaire d'environ 230 M€ [13].

Comme le montre la figure 1.3, quatre segments applicatifs regroupent alors 70 % du marché de la rhéométrie et de la viscosimétrie : le segment du pétrole/chimie organique, celui des polymères, celui de la cosmétique/pharmaceutique et enfin celui du ciment/chimie minérale.

#### 1.1.3.2 Le marché des dispositifs spécifiques à la production industrielle

Le marché des dispositifs de mesure dédiés à la production est beaucoup plus large que celui du secteur de la R&D, et recouvre un chiffre d'affaire de 35 Md€ (2008), tous capteurs confondus. Les capteurs définissent des dispositifs complexes qui récupèrent une mesure physique et la transforment en information manipulable, interprétable en vue d'une autonomie décisionnelle sur la chaîne<sup>3</sup>. Actuellement de plus en plus sophistiqués, ces capteurs gagnent en pertinence, en précision, voir en autonomie décisionnelle. Ils deviennent

---

3. Théoriquement, à la différence de l'instrument de mesure, il ne dispose pas d'affichage ou de système de stockage des données.

## 1.1. ENJEUX DU SUIVI DES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES EFFECTIVES

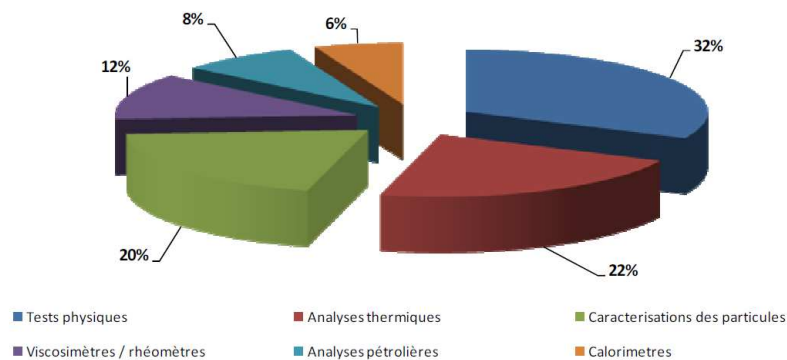


FIGURE 1.2 – Répartition du marché mondial des équipements de mesure des propriétés physiques en 2009, extrait de [13]. Les équipements de mesure sont répartis en six catégories : Tests physiques (machines de test), Analyses thermiques (DMA, DMTA), Caractérisations des particules, Viscosimètres/rhéomètres, Analyses pétrolières et Calorimètres.

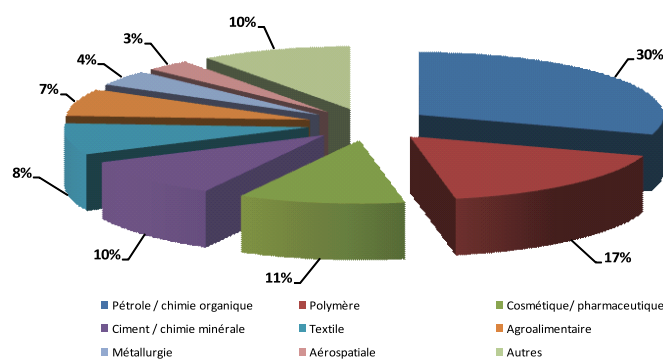


FIGURE 1.3 – Segments applicatifs du marché des viscosimètres et rhéomètres en 2009, extrait de [13].

## 1.2. LES DISPOSITIFS DE MESURE DES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES "SUR LE MARCHÉ"

---

alors un élément clé de l'usine numérique [14]. Illustrés sur la figure 1.4, ces capteurs se répartissent en différentes catégories :

- capteurs basiques (pression, température, niveau et débit) représentant 38% du chiffre d'affaire,
- capteurs liés aux applications industrielles (agroalimentaire, cosmétique, bois, béton/ciment, eaux/eaux usées) représentant 54% du chiffre d'affaire,
- dispositifs émergents représentant 8% du chiffre d'affaire.

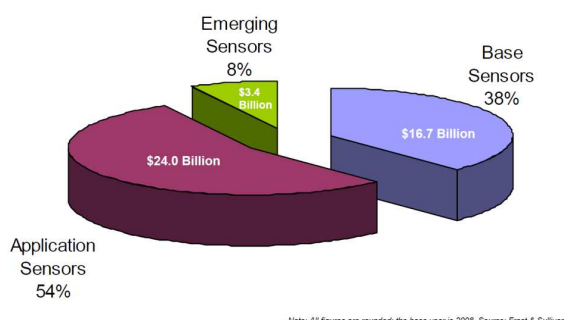


FIGURE 1.4 – Répartition du marché mondial des capteurs : classification par capteurs clés et en parts (%) du chiffre d'affaire (total de 44,1 Md de dollars) (2008, Frost&Sullivan).

Parmi l'ensemble de ces capteurs, on peut souligner la présence de marchés spécifiques. Le marché des capteurs "basiques" dédiés au contrôle des process industriels eux-même<sup>4</sup> est estimé à 2 Md€ (2008, Frost&Sullivan [15]). La répartition selon les différents secteurs d'applications industrielles est présentée sur la figure 1.5, et montre une répartition équilibrée entre ces domaines. Le marché des dispositifs sans contact s'élèverait à 4 Md€ (2009, Frost&Sullivan [16]). Enfin, les dispositifs qui s'intéressent à la caractérisation du produit lui-même, et non pas seulement du process de fabrication, les dispositifs analytiques (PAT, analyseurs de gaz et liquides, Spectromètre, chromatographe) constituent une part de marché émergente de 2 Md€ (2005, Frost&Sullivan [17]).

## 1.2 Les dispositifs de mesure des propriétés viscoélastiques "sur le marché"

En réponse aux enjeux industriels et économiques précédemment évoqués, il existe divers dispositifs de mesure des propriétés viscoélastiques. Nous présentons ici les dispositifs utilisés en R&D correspondant à un marché mature, puis les dispositifs utilisés pour des suivis de lignes de production représentant un marché émergent.

---

4. Il n'est question ici que des industries de type process, dans lesquelles les matières premières sont transformées en un autre produit au moyen de procédés physique, mécanique et/ou chimique. On retrouve dans cette classification les industries de type pharmaceutique, agro-alimentaire, papier, eaux et eaux usées...

## 1.2. LES DISPOSITIFS DE MESURE DES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES "SUR LE MARCHÉ"

---

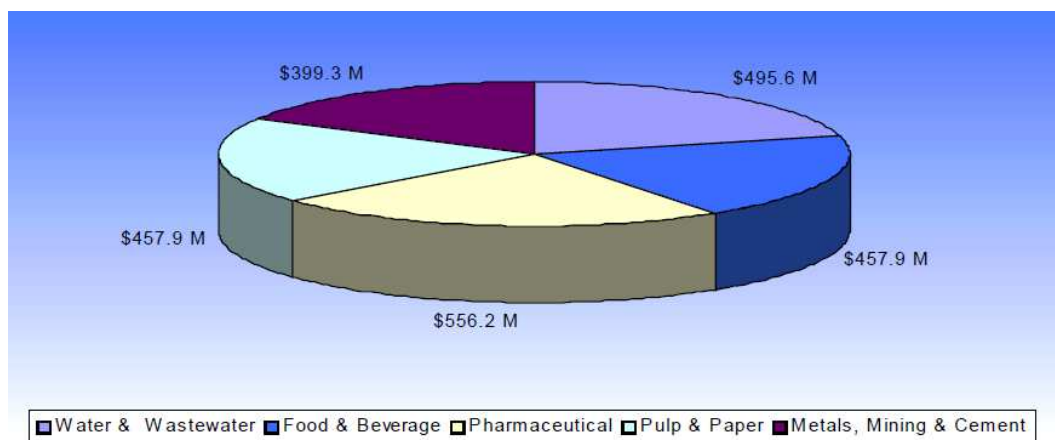


FIGURE 1.5 – Marché des capteurs dédiés aux industries de type process : Répartition du chiffre d'affaire mondial par type d'industrie (2007, Frost&Sullivan [15]).

### 1.2.1 La mesure de propriétés viscoélastiques en R&D

#### 1.2.1.1 La rhéométrie, un *gold standard*

Avec l'émergence de rhéomètres commerciaux, la rhéologie s'est imposée depuis quelques années comme LA discipline de caractérisation des matériaux fluides ou déformables en écoulement. Le rhéomètre mécanique est incontournable pour aider à la formulation des produits viscoélastiques en R&D, de par sa capacité à étudier de nombreux comportements rhéologiques.

**Une pluralité de comportements rhéologiques** La rhéométrie permet de distinguer des classes de fluides selon leur comportement rhéologique [18] :

- Un fluide newtonien, comme l'eau ou les solvants purs, présente une viscosité dynamique  $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ , indépendante de  $\dot{\gamma}$  la vitesse de cisaillement appelée aussi taux de cisaillement ou gradient de vitesse (et de  $\tau$  la contrainte de cisaillement appliquée).
- Un fluide non newtonien indépendant du temps est rhéofluidifiant si sa viscosité décroît, mais rhéoépaississant si sa viscosité augmente, quand  $\dot{\gamma}$  augmente. Enfin, il est plastique, lorsqu'il existe une contrainte seuil  $\tau_S$  au dessous de laquelle il ne s'écoule pas, comme le gel dentifrice.
- Un fluide non newtonien dépendant du temps peut montrer des effets thixotropes ou antithixotropes.
- Un fluide viscoélastique présente à la fois des propriétés élastiques ( $G'$ ) et visqueuses ( $G''$ ) qui peuvent être étudiées lors d'essais dynamiques en oscillation.

Notons que c'est essentiellement une rhéologie liée à un mouvement de cisaillement auquel est soumis l'échantillon, donnant ainsi accès aux propriétés viscoélastiques de cisaillement de la matière. Sans être complètement exhaustif, plusieurs dispositifs de mesures rhéologiques sont détaillés ci-après.

## 1.2. LES DISPOSITIFS DE MESURE DES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES "SUR LE MARCHÉ"

---

**Le viscosimètre capillaire** Le viscosimètre capillaire est un dispositif peu coûteux qui permet avec une bonne précision et des corrections bien établies, d'estimer la viscosité d'écoulement d'un fluide dans un tube capillaire (de 1/10 mm à quelques millimètres de diamètre) en se basant sur la mesure de la différence de pression  $\Delta P$  et du débit-volume  $Q$  du fluide [19]. Les viscosimètres capillaires conventionnels (Ostwald et Ubbelohde) peuvent être automatisés en montant des têtes de mesure optoélectronique et des dispositifs de pompe auxiliaire permettant de remonter automatiquement le liquide. Ces viscosimètres sont commercialisés par *Fisher-Bioblock Scientific* ou *VWR International* par exemple.

**Les viscosimètres et rhéomètres rotatifs** Les viscosimètres, limités à une mesure de viscosité, sont préférentiellement utilisés pour les fluides newtoniens, alors que les rhéomètres rotatifs permettent en plus la caractérisation de fluides complexes en déterminant les propriétés rhéologiques du matériau (relation contrainte-déformation) [19]. En R&D, la rhéométrie représente actuellement un marché mature dont les grands fabricants sont principalement *Anton Paar*, *Brookfield Engineering*, *Malvern*, *TA Instruments* et *Thermo Fisher*. Il existe deux sortes de rhéomètres : à contrainte ou à déformation imposée. Dans un cas, on mesure la déformation (angle), dans l'autre on mesure le couple opposé à la déformation appliquée.

La rhéométrie de fluides complexes peut présenter quelques difficultés expérimentales comme dans les suspensions concentrées. Tout d'abord, les dimensions des cellules de mesure doivent être grandes devant la taille des particules (taille de l'entrefer  $> 10$  fois le diamètre des particules). De plus, différents phénomènes peuvent venir perturber la mesure comme le glissement aux parois, la fracturation ou le creusement de l'échantillon, l'évaporation de la phase continue, la sédimentation, le crémage ou la migration de particules sous l'effet du cisaillement [18]. Les performances des mesures rhéologiques peuvent toutefois être améliorées en optimisant les conditions de surface (énergie surfacique, rugosité) pour empêcher le glissement [20], ou en utilisant une cloche pour éviter l'évaporation.

**La rhéométrie adaptée : utilisation de géométries non-conventionnelles** La rhéologie traditionnelle considère essentiellement des géométries conventionnelles bien définies : cylindres coaxiaux, cône-plan, plan-plan. Plus proche du procédé de fabrication, la rhéologie systémique prend en considération les conditions d'élaboration, de conditionnement ou d'utilisation des produits [21]. Dans ce contexte de rhéologie systémique, des géométries particulières [22] sont alors développées de type ruban hélicoïdal, "vane"... pour adapter un système d'agitation sur un rhéomètre (cf. figure 1.6). Basé sur un ruban hélicoïdal, le système rhéo-réacteur permet d'extraire des informations rhéologiques tout au long d'un processus de transformation, comme le suivi de l'incorporation de polymères dans les bitumes [21] ou le suivi d'étapes de foisonnement et de congélation d'une fabrication de crème glacée [23]. Dans le domaine des cosmétiques, un mascara doit présenter un bon compromis entre la viscosité de sa formule et le type de brosse utilisée afin d'obtenir un bon transfert de produit sur la brosse. Pour quantifier la prise de mascara sur la brosse, le comportement rhéologique peut être étudié en montant sur un rhéomètre différentes géométries de brosses [24].

## 1.2. LES DISPOSITIFS DE MESURE DES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES "SUR LE MARCHÉ"

---

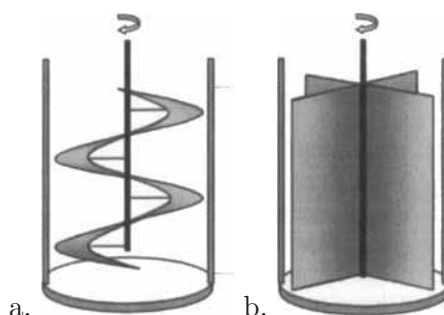


FIGURE 1.6 – Exemples de géométries non conventionnelles : a. ruban hélicoïdal, b. "vane", extraits de [22].

### 1.2.1.2 D'autres versions adaptées ou spécifiques

Les méthodes mécaniques de rhéométrie et viscosimétrie sont parfois couplées à d'autres techniques (**magnétique, optique...**) afin d'obtenir des réponses viscoélastiques plus complètes. La viscoélasticité n'est pas non plus uniquement mesurée lors d'un effort de cisaillement. Elle peut être estimée passivement en **microrhéologie** ou lors de sollicitations très diverses obtenues avec des **DMA** (*dynamic mechanical analysis*) ou des **rhéomètres élongationnels**. Ces techniques sont présentées brièvement.

**La rhéométrie couplée** Les mesures rhéologiques peuvent être couplées avec la mesure d'autres propriétés physiques menant les constructeurs à proposer des modules complémentaires, tels que l'analyse électro-rhéologique ou magnéto-rhéologique, l'analyse optique, la rhéologie interfaciale, la mesure sous haute pression ou encore le suivi de polymérisation sous UV [19].

L'utilisation de différentes techniques de diffusion statique<sup>5</sup> de rayonnements (lumière, rayons X, rayons de neutrons) sous une sollicitation d'écoulement, permet de caractériser l'organisation structurale d'un système à différentes échelles (du nm au  $\mu\text{m}$ ). Les rhéométries par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ou par USV (Vélocimétrie de Speckle Ultrasonore) permettent de mettre en évidence des hétérogénéités d'écoulement et de structure grâce à la mesure de profils de vitesse. La rhéométrie par RMN est compatible pour toute sorte de fluides, exceptés ceux qui interagissent directement avec les champs électromagnétiques type ferrofluides mais elle nécessite des dispositifs de rhéométrie spécifique. Quant à la rhéo-vélocimétrie USV<sup>6</sup>, elle peut nécessiter d'ensemencer certains milieux transparents aux ultrasons avec des particules de polystyrène par exemple. Un article de Peuvrel-Disdier *et al.* [25] permet de faire le point sur les apports de ces trois techniques (diffusion de rayonnements, RMN et vélocimétrie ultrasonore). Une technique couplant l'imagerie ultrarapide (10000 images/s) et la rhéométrie a été récemment développée afin

---

5. La diffusion statique consiste à faire une moyenne dans le temps du signal diffusé et donne accès à la structure du matériau sur une grande échelle de longueurs. À distinguer de la diffusion dynamique (type microrhéologie) qui caractérise les fluctuations temporelles de la structure du matériau à une seule échelle de longueur.

6. Il s'agit d'un dispositif couplant rhéométrie et Vélocimétrie de Speckle Ultrasonore, qui tire son nom du signal rétrodiffusé appelé *speckle* (tavelure) ultrasonore.

## 1.2. LES DISPOSITIFS DE MESURE DES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES "SUR LE MARCHÉ"

---

de mesurer les variations spatio-temporelles d'un écoulement dans un fluide cisailé en géométrie de Couette [26].

**La microrhéologie** La microrhéologie est une technique optique destinée à la mesure des propriétés viscoélastiques d'échantillons de très faible volume (quelques microlitres), présentant un intérêt par exemple pour la caractérisation de solutions à base de protéines. La microrhéologie mesure le mouvement de particules dispersées dans le milieu viscoélastique à étudier (traceurs) dû soit à l'agitation thermique (microrhéologie passive), soit à une contrainte extérieure (microrhéologie active). Parmi les différentes technologies existantes [27], le mouvement des particules peut être suivi par diffusion dynamique de la lumière (DLS, *Dynamic Light Scattering*) [28] ou par spectroscopie en onde diffusée (DWS, *Diffusing wave spectroscopy*) [29] plus adaptée aux milieux concentrés et opaques. Ces appareils sont commercialisés par *Malvern* (Zetasizer Nano ZSP), *Formulation* (Rheolaser), *LSinstruments* (DWS Rheolab II), *Wyatt* (Dynapro Nanostar)...

**Rhéométrie multimode et DMA** Les matériaux solides nécessitent un équipement adapté comme les DMA et les rhéomètres multimodes (ajout d'accessoires de traction, compression, torsion...). Les rhéomètres multimodes permettent de mesurer les propriétés viscoélastiques d'une gamme plus large de matériaux à partir de tests de fluage, relaxation ou en oscillation (DMA [30]). Très performants, ils sont principalement utilisés pour caractériser les propriétés mécaniques d'un matériau solide, mais autorisent également des mesures sur des pâtes, voire des liquides. Ces appareils appliquent une sollicitation dynamique à l'échantillon, et permettent notamment de mesurer des modules de conservation ( $E'$ ), de perte ( $E''$ ) et des températures de transitions vitreuses [31]. À un même système de base, on peut adapter un grand nombre de corps de mesure illustrés sur la figure 1.7, tels que :

- flexion en trois points ou double encastrement,
- traction de fibres et films,
- compression entre deux plans parallèles,
- cisaillement sandwich pour les polymères fondus [19].

La méthode DMTA (*Dynamic Mechanical Thermal Analysis*) offre en plus un contrôle en température. En utilisant ce dispositif dans des conditions proches de la cuisson d'une pâte biscuitière par exemple, la mesure des modules  $E'$ ,  $E''$  et des variations d'épaisseur de l'échantillon permet de définir les températures de transition [33]. Ces rhéomètres multimodes sont vendus principalement par *TA Instruments* (Ares RSA, Q800 DMA) et *01 dB-Metravib* (Viscoanalyseurs VA).

**Rhéométrie élongationnelle** Un test en traction peut également être réalisé en rhéologie élongationnelle en utilisant un rhéomètre RME construit par Meissner and Hostettler [34, 35], un rhéomètre à étirement de filament (FSR, *Filament Stretching Rheometer*) [36] ou une méthode utilisant des jets opposés (cf. figure 1.8). Ces dispositifs permettent de remonter à la viscosité élongationnelle et sont principalement utilisés dans la mise en forme des polymères ou la production de fibres par exemple [19].

## 1.2. LES DISPOSITIFS DE MESURE DES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES "SUR LE MARCHÉ"

---

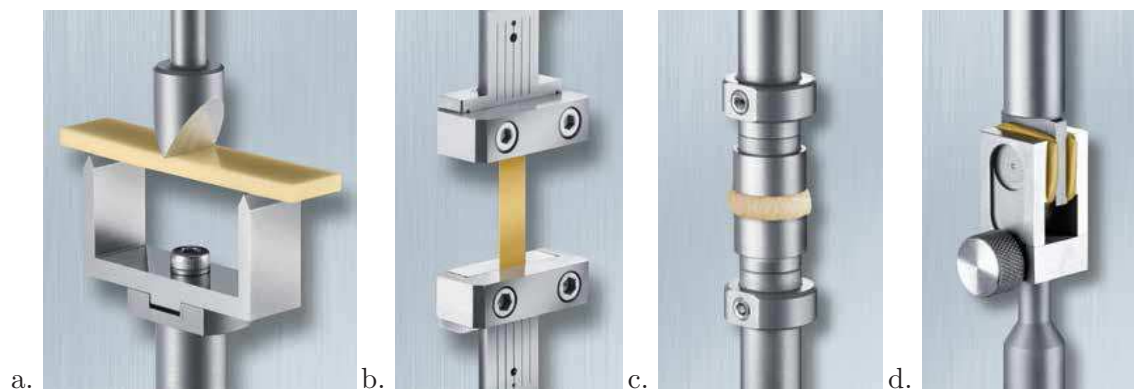


FIGURE 1.7 – Exemples de corps de mesure que l'on peut adapter sur un DMA (RSA-G2 Solids Analyzer, *TA Instruments* [32]) : a. flexion en 3 points, b. tension, c. compression entre deux plans parallèles et d. cisaillement en sandwich.

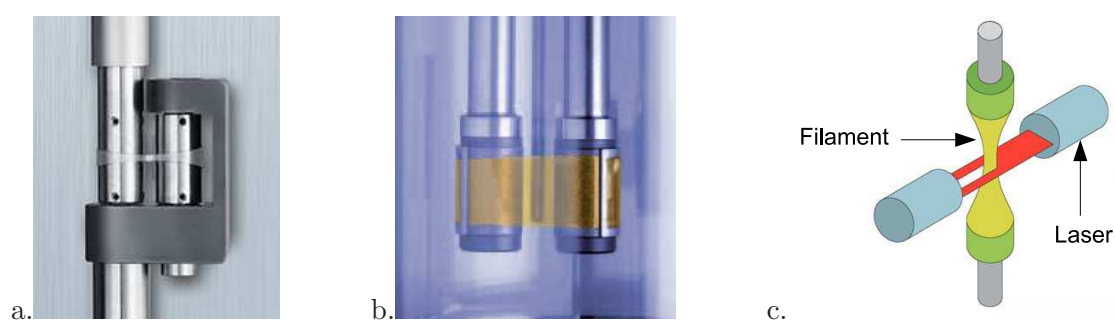


FIGURE 1.8 – Exemples de rhéomètres élongationnels commercialisés, de type Meissner : a. ARES-EVF de *TA Instruments*, b. MCR Rheometer-UXF d'*Anton Paar*, et de type FSR : c. Haake CaBER de *Thermo Fisher*

### 1.2.2 La mesure de propriétés viscoélastiques en production

#### 1.2.2.1 La mesure par prélèvement hors-ligne

En production, la mesure des propriétés viscoélastiques peut être réalisée de différentes manières comme le montre la figure 1.9. Lors d'une mesure *Off-line*, un échantillon de produit est prélevé et analysé dans un laboratoire de contrôle à l'extérieur de la chaîne. Ce type de test donne la possibilité d'obtenir une mesure complète réalisée à l'aide d'appareils performants, souvent ceux utilisés en R&D, mais présente plusieurs inconvénients : chronophage, risque de contamination, traçabilité réduite, erreur humaine, non continu. La mesure *At-line* nécessite également un prélèvement du produit, mais la méthode de caractérisation réalisée sur site est souvent plus simple.

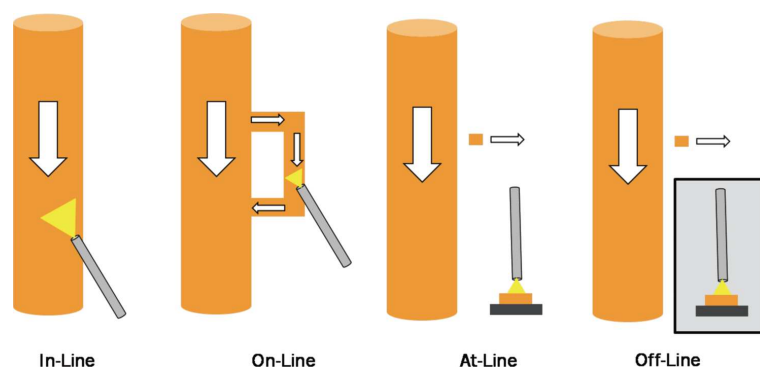


FIGURE 1.9 – Différentes méthodes de sondage extrait de [10].

De nos jours, nous assistons à l'émergence de nouveaux outils de contrôle en ligne qui n'existaient pas il y a quelques années : *On-line* (le système est monté sur une dérivation du flux principal) ou *In-line* (le système est installé directement sur le process). Ces outils de contrôle en ligne permettent d'éviter toute manipulation d'échantillon (résolution des problèmes de contamination ou de difficultés d'accès) et rendent accessible le contrôle qualité continu (traçabilité), voire une possibilité de rétro-action sur le process de fabrication.

#### 1.2.2.2 Appareils de suivi en ligne

Les dispositifs de mesure de la viscosité en ligne sont répartis en deux familles :

- les capteurs basés sur une technologie **mécanique** de type rhéomètre ou viscosimètre, nécessitant donc un contact direct avec la matière ;
- les capteurs basés sur une technologie d'ondes **électromagnétiques** (optique, infrarouge IR ou NIR, micro-ondes, RX) sans contact direct avec la matière.

**Viscosimètres et rhéomètres en ligne** Plusieurs types de viscosimètres et rhéomètres sont destinés au contrôle de procédés [19] :

- des viscosimètres capillaires qui mesurent la perte de charge par manomètre différentiel ou jauge de pression,

## 1.2. LES DISPOSITIFS DE MESURE DES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES "SUR LE MARCHÉ"

- des appareils rotatifs (de type système à cylindres coaxiaux) montés en ligne ou fonctionnant en immersion dans une cuve,
- des appareils à corps vibrants qui mesurent l'amortissement et le déphasage des vibrations d'un solide immergé dans un fluide visqueux.

Quelques exemples de sociétés qui commercialisent ces dispositifs sont donnés dans le tableau 1.1.

| Société         | Dispositif | Type de capteur | Application                           |
|-----------------|------------|-----------------|---------------------------------------|
| Brookfield      | KV100      | Mécanique       | Viscosimètre capillaire               |
| Brookfield      | STT-100    | Mécanique       | Viscosimètre rotatif sur canalisation |
| Lamy            | RM100L     | Mécanique       | Viscosimètre rotatif sur canalisation |
| Brookfield      | PV100      | Mécanique       | Viscosimètre rotatif à immersion      |
| Lamy            | RM100i     | Mécanique       | Viscosimètre rotatif à immersion      |
| Sofraser        | MIVI       | Mécanique       | Viscosimètre vibratoire               |
| VAF Instruments | Viscosense | Mécanique       | Viscosimètre vibratoire               |

TABLE 1.1 – Exemples de sociétés qui commercialisent des viscosimètres en ligne.

**Technologies de capteurs à base d'ondes électromagnétiques** Les méthodes optiques IR (*Infrared*) ou proche IR (NIR, *Near Infrared Spectroscopy*) offrent le grand avantage d'être sans contact avec la matière. L'analyse optique s'effectue à travers un hublot ou fenêtre optique pour une pénétration de quelques millimètres dans le milieu à tester. Cependant, dans les milieux complexes comme dans la production de poudre de protéines végétales, la mesure peut s'avérer difficile dès lors que la fenêtre de visualisation est obstruée par le passage des poudres hydratées. Quelques exemples de sociétés qui commercialisent ces dispositifs sont donnés dans le tableau 1.2. On peut noter qu'il existe une société allemande *Sensotech* qui commerciale un capteur en ligne à base d'ultrasons : le Liquisonic.

| Société               | Dispositif        | Type de capteur                  | Application                                            |
|-----------------------|-------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Berthold Technologies | Micro-Polar LB567 | Micro-ondes                      | Mesure de quantité d'eau, concentration                |
| Buchi                 | NIR-Online        | Spectroscopie NIR                | Détection d'humidité, graisse et protéine              |
| Krohne                | Optiquad          | Combinaison UV, visible, NIR, IR | Teneur en protéines, graisse, lactose et matière sèche |

TABLE 1.2 – Exemples de sociétés qui commercialisent des technologies électromagnétiques en ligne.

### 1.3 Les approches acoustiques

#### 1.3.1 Méthodes acoustiques linéaires

Les ondes acoustiques sont depuis longtemps un très bon moyen d'accéder aux propriétés viscoélastiques de matériaux. À l'instar de la rhéologie, deux familles se distinguent alors : les ondes de **cisaillement** et les ondes **longitudinales**, selon que la direction de propagation de l'onde soit perpendiculaire ou dans la même direction que la déformation du milieu. La propagation des premières est alors liée au module de cisaillement  $G^*$ , tandis que celle des secondes est régie par le module longitudinal  $M^*$  (cf. chapitre 2). Ces modules dérivent des calculs des deux paramètres mesurés : vitesse et atténuation de l'onde.

##### 1.3.1.1 Ondes de cisaillement

Dans les matériaux fluides, les ondes de cisaillement sont très vite atténuées. De plus, l'atténuation augmente de manière importante avec la fréquence ou le carré de celle-ci. Ainsi, la profondeur de pénétration d'une onde de cisaillement dans l'eau est d'environ 0,1 mm à 100 Hz et finalement 1  $\mu\text{m}$  à 100 MHz. À titre comparatif, la profondeur de pénétration d'une onde longitudinale dans l'eau atteint 1000 m à 1 MHz, et 10 cm à 100 MHz [37]. La caractérisation de milieux par cisaillement requiert alors :

- l'utilisation de techniques de réflexion sur des fluides en couche mince [38] comme des PDMS [39] ou des pâtes de ciment [40],
- ou des ondes de cisaillement de très basse fréquence ( $<100\text{Hz}$ ) comme celles utilisées dans les méthodes d'élastographie dynamique.

L'élastographie dynamique, principalement utilisée pour des applications médicales, permet de produire une cartographie de l'élasticité des tissus examinés. En envoyant une onde de cisaillement de très basse fréquence ( $<100\text{ Hz}$ ), une vraie palpation du tissu humain est réalisée. L'utilisation simultanée d'un mode échographique très rapide (fréquence image de l'ordre du kHz, comparativement  $<100\text{ Hz}$  en échographie standard) permet de suivre la propagation de l'onde de cisaillement en mesurant les déformations tissulaires qu'elle engendre. Cette technique permet ainsi de calculer les modules de cisaillement en chaque point du tissu et conduit à une cartographie de l'élasticité de cisaillement. Puisque les tumeurs cancéreuses ont souvent une dureté plus importante que celle des tissus sains environnants, elle présente un immense intérêt en diagnostic clinique.

Des appareils ont déjà été commercialisés, les principaux étant : le Fibroscan (*Echosens*) utilisé pour le diagnostic de la fibrose hépatique [41] et l'Aixplorer (*Supersonic Imagine*) utilisé notamment pour le diagnostic des tumeurs du sein [42]. Pour l'étude d'échantillons de matériaux, ou tissus biologiques, la société *Rheolution* a développé un rhéomètre acoustique, le RheoSpectris (dont un dispositif est accessible au laboratoire U930 de Tours), permettant de remonter aux paramètres viscoélastiques de cisaillement dans une gamme de fréquence légèrement supérieure à celle des rhéomètres classiques : 10 à 1000 Hz [43].

#### 1.3.1.2 Ondes longitudinales

Alors que la rhéologie de cisaillement est bien développée et étudiée, comparativement peu d'études concernent la rhéologie longitudinale ou spectroscopie acoustique. Des méthodes de rhéologie utilisant des ondes acoustiques longitudinales ont été mises en place dès les années 1950 [44, 45]. Quelques approches sont basées sur la mesure en linéaire de la vitesse et de l'atténuation, souvent associée à un balayage en fréquence [37, 44, 46]. La mesure de la vitesse et de l'atténuation permet de suivre des transitions comme la prise d'une gélatine [47] ou le suivi de gélification des protéines de lactosérum par acidification du milieu [48]. Ces mesures peuvent aussi conduire au calcul de la viscosité de volume (*bulk viscosity*), encore appelée second coefficient de viscosité, qui est un coefficient indépendant de la viscosité de cisaillement [49]. Celui-ci n'est accessible qu'en soustrayant les valeurs de modules de cisaillement aux modules longitudinaux, et a été déterminé dans l'eau [46], dans différents liquides newtoniens [37] et dans des gaz rares près du point triple (Argon, Kryton, Xenon) [50]. Plusieurs dispositifs commerciaux de spectroscopie acoustique ont été développés ces dernières années, tels que le DT-600 (*Dispersion Technology*), l'Ultrasizer (*Malvern*), le HR-US 102 (*Ultrasonic Scientific*), l'Acoustosizer (*Colloidal Dynamics*) et l'APS-100 (Matec Applied Sciences).

#### 1.3.2 Méthodes acoustiques non linéaires, sensibles aux microinhomogénéités

Les méthodes d'acoustique linéaire permettent de quantifier les propriétés viscoélastiques d'un milieu. En effet, les deux paramètres caractéristiques, vitesse de propagation et atténuation de l'onde, sont explicitement reliés aux modules élastiques et visqueux (cf. chapitre 2). Cependant, ces méthodes linéaires ne sont pas aussi sensibles que les méthodes d'acoustique non linéaire pour quantifier la présence d'inhomogénéités dans les matériaux. Les méthodes d'acoustique non linéaire sont notamment très employées en contrôle non destructif pour détecter la présence de fissures et suivre l'état de santé de matériaux. En effet, la présence de micro-endommagements et plus généralement, d'inclusions ou de parties souples dans une matrice dure (fissures, contacts entre grains...), entraîne des modifications des modules élastiques et visqueux, qui sont mesurables par des techniques non linéaires. Ces méthodes ont déjà été détaillées dans de nombreuses thèses [1, 2, 51, 52, 53] ; nous allons décrire ici brièvement deux familles : les méthodes d'amplitude finie et, celles qui nous intéressent particulièrement, les méthodes d'acousto-élasticité.

##### 1.3.2.1 Amplitude finie

Les techniques non linéaires d'amplitude finie utilisent une onde sinusoïdale de forte amplitude. Lors de sa propagation dans le milieu, et notamment si ce dernier présente des défauts mésoscopiques, elle va accumuler des déformations. Une onde initialement monofréquentielle ( $f_0$ ) subit une distorsion lors de sa propagation dans le milieu qui se traduit par une modification de son spectre : apparition d'harmoniques à  $2f_0$ ,  $3f_0$ ...

Lacouture *et al.* ont suivi l'évolution de paramètres acoustiques linéaires, non linéaires et de la température durant la prise d'un béton haute performance [54]. L'évolution des

### 1.3. LES APPROCHES ACOUSTIQUES

---

coefficients de réflexion, modules longitudinaux et de cisaillement ont permis d'obtenir des informations sur le changement d'état liquide-solide. Des propriétés non linéaires ont été obtenues à partir de la mesure d'amplitude des harmoniques générées. Aucune harmonique n'a pu être observée dans l'état liquide, jusqu'à l'apparition d'un point de percolation correspondant au début de la génération des harmoniques dans le milieu. Les paramètres acoustiques linéaires et non linéaires ont donc tous deux montré des tendances significatives en lien direct avec la transformation physico-chimique du béton.

Notons qu'il existe de nombreuses autres techniques comme la génération de sous-harmonique, la résonance non linéaire, le mélange de fréquences... Ces méthodes d'acoustique non linéaire sont non invasives et très sensibles à un changement des propriétés élastiques, dû à une accumulation d'endommagements ou de microfissures, l'existence de contacts entre grains, la présence de microbulles d'air... Elles présentent donc un grand intérêt pour la caractérisation de milieux multiphasiques tels que des milieux granulaires ou des mousses.

Il est toutefois important de noter que les méthodes d'amplitude finie, comme leur nom l'indique, transmettent des ondes élastiques de très grande amplitude. À ce titre, elles peuvent être destructives lors de la propagation dans des milieux fragiles.

#### 1.3.2.2 Acousto-élasticité

L'acousto-élasticité étudie les effets de précontraintes "quasi-statiques" sur la propagation d'ondes acoustiques. L'application de contraintes statiques souvent très élevées, atteignant le MPa, modifie les modules linéaires du matériau. Ces modules ne sont alors plus constants et présentent des variations en fonction de la valeur de contrainte appliquée au milieu. Sur la figure 1.10, on peut voir la variation relative du module longitudinal en fonction des variations de pression pour des fluides, des milieux homogènes et des roches. On remarque alors que des variations de module longitudinal existent même pour un fluide newtonien aussi simple que l'eau (droite de pente non nulle). Tous les milieux manifestent une "non-linéarité" élastique, plus ou moins importante et dont les variations peuvent être linéaires ou pas. Ce graphe met en évidence une différence de comportement entre des milieux homogènes (cristaux, liquides) et des milieux hétérogènes (roches) : le gradient  $\Delta M / \Delta P$  est quasi constant pour les matériaux homogènes, mais varie fortement pour les roches à basse et moyenne pression, signant des comportements élastiques fortement non linéaires. Dans le cas des roches, la différence de comportement s'explique par la présence de microdéfauts (microfissures, joints de grains...) qui se referment sous l'effet de la contrainte et augmentent ainsi la rigidité du matériau. De plus, on notera la sensibilité de la méthode au fluide environnant : la saturation en eau entraîne une diminution forte des variations du module, due certainement à la plus grande difficulté de l'eau à se comprimer par rapport à l'air. L'eau, réputée incompressible en comparaison avec l'air, réduirait la non-linéarité élastique du milieu [55].

Dans le but de créer du micro-endommagement par fatigue mécanique, Nagy [56] a utilisé une contrainte dynamique (cycles de flexion) au lieu d'une contrainte statique, et a réalisé simultanément des mesures d'acousto-élasticité de différents matériaux (plastiques, métaux, composites et adhésifs). Peu de temps avant la fracture du matériau, l'excès de non-linéarité causé par les fissures de fatigue peut atteindre un ordre de grandeur

### 1.3. LES APPROCHES ACOUSTIQUES

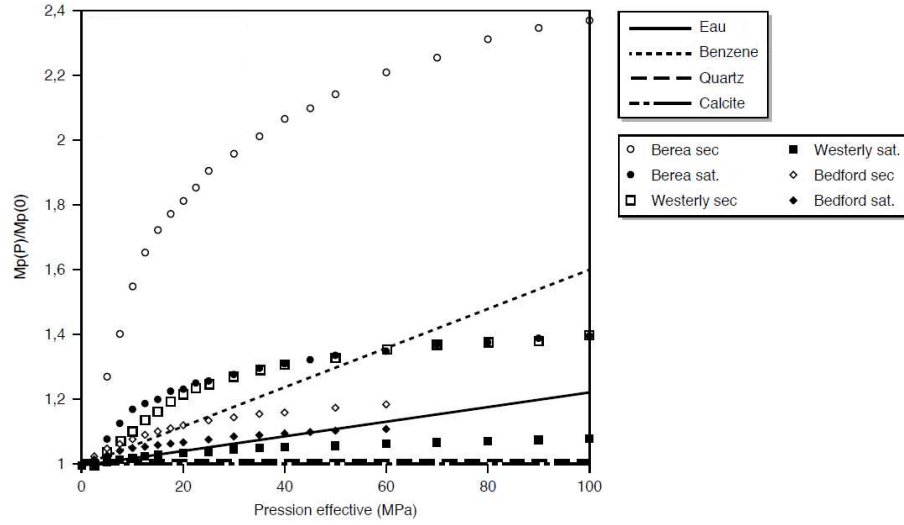


FIGURE 1.10 – Variations du module de l'onde longitudinale normalisée par sa valeur à  $P = 0$ , en fonction de la pression effective hydrostatique appliquée à différents milieux : eau, benzène, quartz, calcite (droites), ainsi que dans différentes roches sèches et saturées (marqueurs). Extrait de [55].

de plus que la non-linéarité intrinsèque du matériau intact (cf. figure 1.11). De plus, la sensibilité des paramètres non linéaires par rapport aux paramètres linéaires est clairement démontrée.

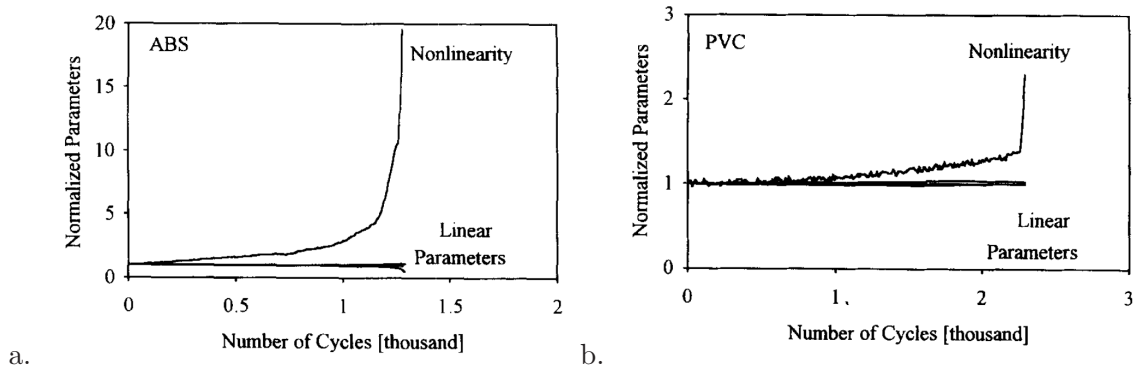


FIGURE 1.11 – Variations des paramètres linéaires et non linéaires en fonction de la fatigue dans des polymères : a. ABS, b. PVC. Extrait de [56].

#### 1.3.3 DAET

Un *focus* particulier est consacré aux développements récents, aux applications nouvelles et plus généralement à l'intérêt suscité par la méthode d'acousto-élasticité dynamique DAET (*Dynamic Acousto-Elastic Testing*) développée à l'U930 en 2008 par Renaud

### 1.3. LES APPROCHES ACOUSTIQUES

*et al.* [1, 57]. Cette méthode, basée sur une interaction entre des impulsions ultrasonores de faible amplitude et une onde basse-fréquence, est présentée en détails dans le chapitre suivant. Tout d'abord, validée dans des milieux homogènes (eau, Pyrex) [57], elle a permis de détecter et mesurer le niveau d'endommagement de tissus osseux (présence de microfissures dans l'os) [1, 2, 58, 59]. En dépit des difficultés expérimentales, une corrélation a été observée entre les forts niveaux de non-linéarité acoustique mesurés et les densités de microfissures mesurées par analyse histologique des échantillons. Des premières mesures ont également montré la grande sensibilité pour la caractérisation de matériaux inhomogènes comme les milieux granulaires [60] et les solutions d'agents de contraste [61].

À partir du dispositif expérimental "classique" où la sollicitation basse-fréquence est générée dans un réservoir d'eau de manière hydrostatique, différentes variations ou adaptations ont été réalisées.

Par exemple, Renaud *et al.* a mis en place un essai DAET uniaxial plutôt qu'hydrostatique (cf. figure 1.12). Sous cette configuration, des échantillons de roches calcaires [62] et de métaux fissurés [63, 64] ont été examinés, permettant de montrer une nouvelle fois la sensibilité de la méthode à la détection de défauts mésoscopiques.

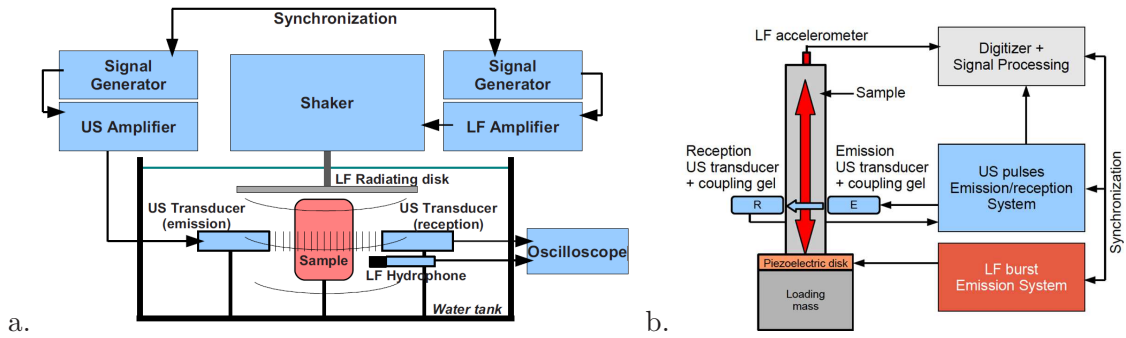


FIGURE 1.12 – Configuration DAET avec une onde pompe : a. hydrostatique extrait de [57], b. uniaxiale extrait de [62].

Une expérience, couplant l'effort dynamique basse-fréquence de flexion (similaire à la méthode employée par Nagy [56]) à l'analyse de la traine de diffusion d'un signal ultrasonore, a été réalisée sur un échantillon de béton contenant une fissure [65] (cf. figure 1.13.a). Enfin, la méthode DAET a été appliquée récemment à la caractérisation des sols *in situ*, montrant le potentiel de la technique pour des caractérisations géologiques (cf. figure 1.13.b)

## 1.4. CONCLUSIONS

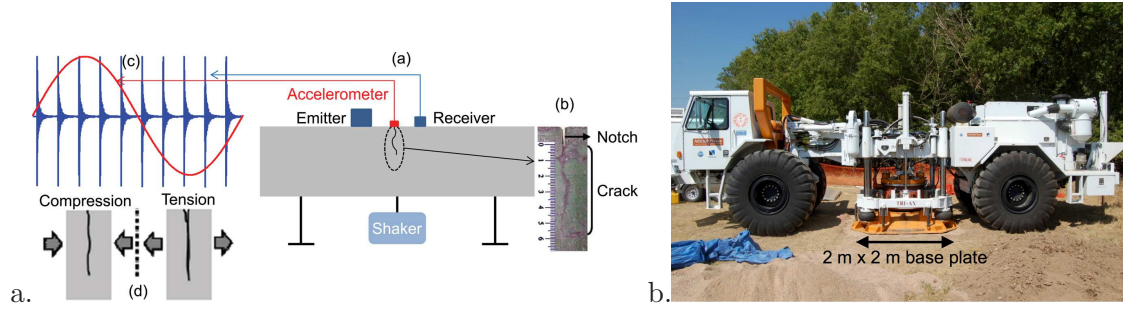


FIGURE 1.13 – Configuration DAET adaptée à la caractérisation : a. d'un échantillon de béton, extrait de [65], b. des sols *in situ*, extrait de [66].

## 1.4 Conclusions

La mesure de la texture des produits est un enjeu industriel et économique important. Elle représente une aide pour le formulateur qui doit concevoir un produit aux propriétés d'usage spécifique, mais également un moyen d'accéder au contrôle qualité d'un produit en cours de fabrication. En R&D, l'essentiel de la caractérisation des propriétés visco-élastiques est réalisé lors d'un test de rhéométrie. Néanmoins, des techniques de rhéologie couplées ou adaptées, utilisant notamment des ondes optiques, peuvent être employées. En production, l'enjeu principal est celui d'une mesure des propriétés viscoélastiques à l'aide d'un dispositif en ligne et sans contact, qui offre un gain de temps, une traçabilité de la qualité, des conditions sanitaires réglementées, voire une possibilité de rétro-action sur le *process*. Quelques rhéomètres et viscosimètres en ligne sont certes commercialisés, mais peu déployés pour des applications cosmétiques ou agroalimentaires.

De même, peu de techniques acoustiques ont été commercialisées pour le contrôle qualité industriel. Des méthodes à façon ont été développées pour le contrôle non destructif de structures (génie civil, aéronautique..). Les approches non linéaires sont particulièrement pertinentes pour la détection d'inhomogénéités dans un matériau, telles que des endommagements, fissures, microbulles d'air, contacts entre grains.

#### 1.4. CONCLUSIONS

---

## Chapitre 2

# L'expérience d'acousto-élasticité dynamique, DAET

### Sommaire

---

|                                                                                                   |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2.1 Description et caractérisation du dispositif expérimental . . .</b>                        | <b>42</b> |
| 2.1.1 Principe général . . . . .                                                                  | 42        |
| 2.1.2 Caractéristiques de l'onde pompe basse-fréquence . . . . .                                  | 44        |
| 2.1.3 Caractéristiques de l'onde sonde ultrasonore . . . . .                                      | 47        |
| 2.1.4 Acquisition des signaux et synoptique d'ensemble . . . . .                                  | 49        |
| 2.1.5 Influence de la cuve de test sur l'onde basse-fréquence . . . . .                           | 50        |
| <b>2.2 Analyse préliminaire des signaux ultrasonores et basses-fréquences bruts . . . . .</b>     | <b>53</b> |
| 2.2.1 Modulations du temps de vol, TOFM . . . . .                                                 | 53        |
| 2.2.2 Modulations relatives de l'amplitude, RAM . . . . .                                         | 54        |
| 2.2.3 Diagramme d'acousto-élasticité dynamique . . . . .                                          | 54        |
| <b>2.3 Correction des déphasages entre TOFM et pression basse-fréquence . . . . .</b>             | <b>56</b> |
| 2.3.1 Influence de la détection de l'écho ultrasonore . . . . .                                   | 56        |
| 2.3.2 Influence de la diffraction de l'onde basse-fréquence . . . . .                             | 57        |
| 2.3.3 Phénomène de convection de l'onde basse-fréquence sur les impulsions ultrasonores . . . . . | 59        |
| 2.3.4 Bilan de la correction appliquée . . . . .                                                  | 63        |
| <b>2.4 Modules et non-linéarités viscoélastiques . . . . .</b>                                    | <b>63</b> |
| 2.4.1 Expression classique des modules longitudinaux élastiques et visqueux . . . . .             | 63        |
| 2.4.2 Mesure des non-linéarités élastiques : lien entre TOFM et $\Delta M'$ .                     | 64        |
| 2.4.3 Mesure des non-linéarités dissipatives : lien entre RAM et $\Delta M''$ .                   | 67        |
| <b>2.5 Conclusions . . . . .</b>                                                                  | <b>68</b> |

---

## 2.1. DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

---

Les méthodes d'acoustique non linéaire ont prouvé une grande sensibilité pour la détection de micro-inhomogénéités [67, 68], telles que la présence de microfissures dans des matériaux endommagés, de contacts entre billes dans des milieux granulaires, de dislocations dans des cristaux ou encore de microbulles dans des solutions d'agents de contraste. De ce fait, ces méthodes constituent un test efficace et sensible pour le contrôle non destructif de milieux complexes.

Parmi ces méthodes, l'acousto-élasticité occupe une place centrale. Cette technique mesure les variations de vitesse acoustique durant une contrainte, qu'elle soit de type :

- statique (compression ou traction uniaxiale [69] ou due à une pression hydrostatique [69, 70, 71]),
- impact impulsionnel [72, 73],
- et contrainte dynamique (ou quasi-statique) [73, 74, 75].

La méthode d'acousto-élasticité dynamique DAET (*Dynamic Acousto-Elastic Testing*), développée au laboratoire en 2008 par Renaud *et al.* [1, 57] utilise une contrainte dynamique quasi-hydrostatique de compression/dilatation, couplée à des impulsions ultrasonores pour sonder la matière. Cette méthode permet d'obtenir des réponses sensibles et pertinentes de la non-linéarité viscoélastique d'un matériau.

Ce chapitre rappelle d'abord le principe de la méthode DAET et les caractéristiques des ondes utilisées. Une attention particulière est portée à l'influence de la cuve de test et à la mesure des déphasages entre signaux. Enfin, nous montrons comment les modulations de temps de vol et d'atténuation sont reliées aux variations des propriétés viscoélastiques du matériau (non-linéarités élastique et visqueuse).

## 2.1 Description et caractérisation du dispositif expérimental

Précédemment décrite dans les thèses de Guillaume Renaud [1] et d'Hélène Moreschi [2], une description concise et essentielle de la méthode DAET est donnée ici en insistant sur la caractérisation des conditions expérimentales utilisées pendant la thèse. Les facteurs d'influence de la mesure (rayonnement des ondes, présence de l'échantillon) sont étudiés en particulier.

### 2.1.1 Principe général

Cette méthode est basée sur l'interaction de deux ondes acoustiques, générées dans des directions perpendiculaires à l'intérieur d'un réservoir d'eau :

- une "**onde pompe**" basse-fréquence (BF) quasi continue ( $> 50$  périodes),
- et une "**onde sonde**" ultrasonore (US), de type impulsionnelle.

La figure 2.1 schématise la configuration expérimentale DAET.

L'**onde pompe** basse-fréquence (typiquement 3700 Hz), émise par un disque en verre fixé à un pot vibrant, soumet le volume d'eau situé sous le disque, et donc l'échantillon, à des cycles sinusoïdaux de compression et dilatation (*i.e.* surpression et dépression hydrostatique par rapport à la pression atmosphérique normale). Dans une configuration DAET

## 2.1. DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

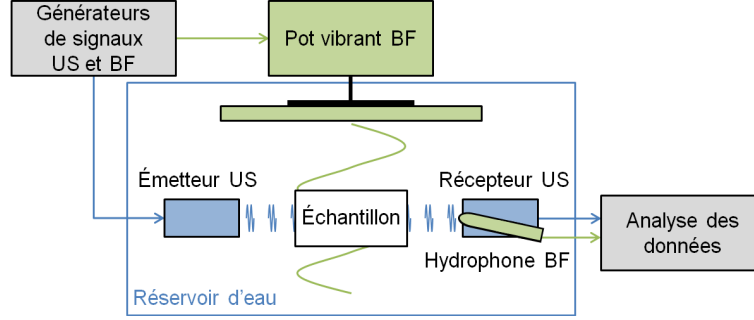


FIGURE 2.1 – Schéma de principe (pas à l'échelle) du dispositif expérimental de la méthode DAET illustrant l'onde pompe basse-fréquence (en vert) et l'onde sonde ultrasonore (en bleu).

typique, une contrainte appliquée de  $\pm 50$  kPa dans l'eau (mesurée à 28 mm sous le centre du disque résonnant par un hydrophone) induit une déformation résultante<sup>1</sup>  $\varepsilon \approx 10^{-5}$ .

Simultanément, l'**onde sonde** constituée d'impulsions ultrasonores (50 kHz - 1 MHz) est transmise à une cadence de tir légèrement supérieure à la fréquence de l'onde pompe. Ces impulsions de plus haute fréquence et considérées de faible amplitude au regard de l'index mécanique<sup>2</sup> traversent l'échantillon de part en part. Leurs paramètres acoustiques (vitesse et atténuation) sont alors affectés par les différents états de pression imposés par l'onde basse-fréquence.

L'expérience DAET est réalisée dans un réservoir d'eau de  $60 \times 40 \times 40$  cm<sup>3</sup> soit environ  $0,1$  m<sup>3</sup> (cf. figure 2.2), permettant à l'onde basse-fréquence de rayonner en condition semi-infinie. L'échantillon fluide étudié est contenu dans une cuve en PMMA étanche, optiquement et acoustiquement transparente de  $2 \times 2 \times 3$  cm<sup>3</sup>, puis placé à 28 mm sous la source basse-fréquence dans la zone d'interaction des deux ondes. Ces deux ondes acoustiques interagissent dans une zone quasi cylindrique ayant pour longueur la distance entre les transducteurs US émetteur et récepteur (entre 5 et 10 cm) et pour section l'aire *variable* du faisceau ultrasonore (*i.e.* région sous le disque résonnant dans laquelle se propage et se répartit l'énergie ultrasonore [77]) (cf. figure 2.3).

Dans l'eau, la période de l'onde pompe d'une part ( $T_{BF} \approx 270$   $\mu$ s) et sa longueur d'onde<sup>3</sup> d'autre part ( $\lambda_{BF} \approx 40$  cm) sont suffisamment grandes par rapport au temps de propagation ou temps de vol (*TOF, Time of Flight*) des impulsions US ( $TOF_{eau+echantillon} \approx 40$   $\mu$ s) et aux dimensions caractéristiques de l'échantillon  $2 \times 2 \times 3$  cm<sup>3</sup>, pour considérer que l'échantillon est soumis à une contrainte basse-fréquence quasi-hydrostatique, *i.e.* stable temporellement et spatialement homogène (champ de contrainte quasi-statique et

1.  $\varepsilon = \sigma/K$  avec  $\sigma$  la contrainte et  $K=2,2$  GPa le module d'élasticité isostatique dans l'eau.

2. La notion de "faible amplitude" de l'onde US peut être reliée à l'index mécanique. L'index mécanique *IM* quantifie les variations maximales de pression locale normalisée par la fréquence :  $IM = P_{-}[MPa]/(\sqrt{f[MHz]}.C)$  où  $C = 1MPa.MHz^{-0,5}$  [76]. La norme imposée aux constructeurs d'échographes se situe entre 0 et 1,9 la valeur maximale autorisée. Dans notre cas, l'indice mécanique se situe aux alentours de 0,8 pour l'onde BF ( $P = 50$  kPa et  $f_{BF} = 3700$  Hz) et de seulement 0,4 pour l'onde US ( $P = 400$  kPa et  $f_{US} = 1$  MHz).

3. Dans l'eau à 25°C,  $c = 1497$  m/s et  $f_{BF} = 3700$  Hz.

## 2.1. DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

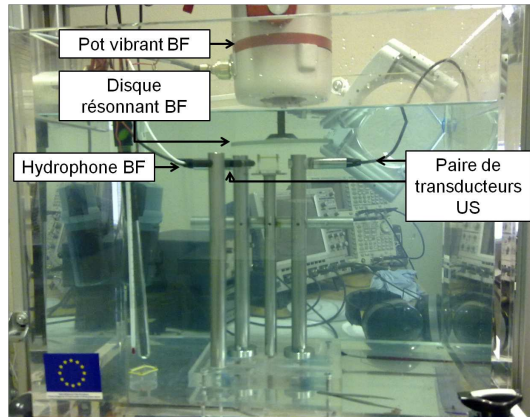


FIGURE 2.2 – Photo du dispositif expérimental de la méthode DAET.

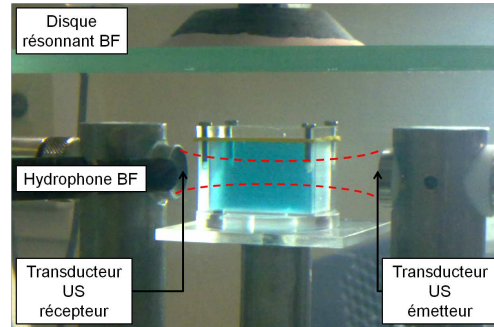


FIGURE 2.3 – Photo du dispositif expérimental de la méthode DAET, zoomant sur la cuve de test. La zone d'interaction des deux ondes est délimitée par les pointillés rouges.

isotrope).

### 2.1.2 Caractéristiques de l'onde pompe basse-fréquence

#### 2.1.2.1 Description technique

Un générateur de fonction permet de constituer un signal sinusoïdal, transmis à un amplificateur de puissance relié à un pot vibrant *LDS* (cf. figure 2.10). L'onde pompe basse-fréquence est générée par la mise en résonance d'un disque de verre (diamètre 16 cm, épaisseur 6 mm) relié à ce pot vibrant. L'onde pompe est mesurée par un hydrophone *Brüel & Kjaer* type 8103 (cf. figure 2.2), relié à un conditionneur pour convertir la pression mesurée en tension avec une sensibilité calibrée de  $27,2 \mu\text{V}/\text{Pa}$ .

Le disque est excité à 3700 Hz dans le réservoir d'eau, fréquence de son premier mode propre qui peut être légèrement différente de celle dans l'air. Ce mode propre est déterminé principalement par la nature et les dimensions du disque, mais aussi les conditions aux limites qui lui sont imposées, notamment par le niveau d'eau du réservoir dans lequel il est immergé. Le signal de consigne envoyé au pot vibrant est un train d'ondes sinusoïdales de 100 périodes d'amplitude constante et de fréquence 3700 Hz (cf. figure 2.4 (haut)). En réponse, le disque entre alors en résonance, et émet un son amplifié dont la forme caractéristique est représentée sur la figure 2.4 (bas). On observe différents régimes de vibrations :

- de -30 à 0 ms, aucune contrainte basse-fréquence n'est appliquée,
- de 0 à 15 ms, l'amplitude de pression croît pendant que le disque entre en résonance (régime forcé),
- de 15 à 27 ms, un palier de contrainte basse-fréquence est atteint autour de 50 kPa (régime forcé établi),
- de 27 à 70 ms, l'excitation en consigne est stoppée. Le disque passe alors en régime libre (transitoire) et l'amplitude de pression décroît progressivement.

Par la suite, l'exploitation des résultats sera faite pendant le régime permanent (régime

## 2.1. DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

forcé établi) du disque vibrant.

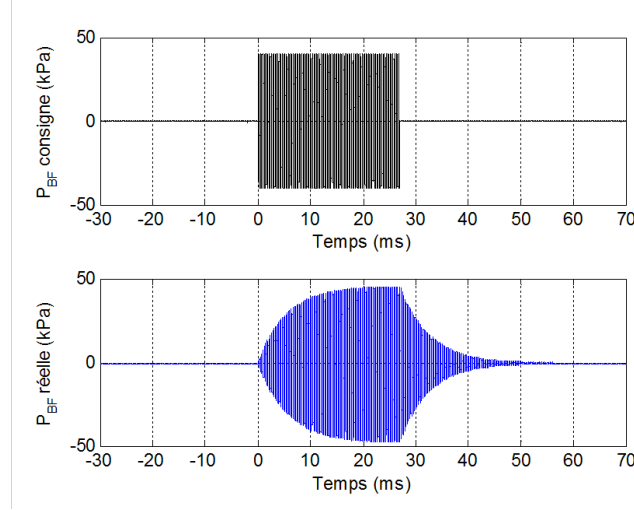


FIGURE 2.4 – Formes caractéristiques de l’onde pompe : signal consigne envoyé au pot vibrant (en haut) et signal émis par le disque et mesuré par l’hydrophone (en bas)

### 2.1.2.2 Conditions de rayonnement

Intéressons-nous au rayonnement d’un disque plan de rayon  $a$  et d’axe  $z$ , excité par un signal temporel sinusoïdal. La direction de propagation de l’onde générée définit la direction axiale  $z$ . La direction orthogonale définit la direction radiale. Le champ de pression acoustique axial diffère selon deux zones à distinguer : la zone de champ proche (ou zone de Fresnel) au voisinage du disque, et la zone de champ lointain (ou zone de Fraunhofer) dans le cas où  $z \gg a^2/\lambda$ , où l’ouverture du faisceau induit une décroissance du champ de pression [78]. La configuration de l’expérience DAET est très spéciale, car nous sommes à quelques millimètres de la limite entre le champ proche et le champ lointain. Dans notre cas, l’échantillon est placé à 28 mm sous le disque, donc bien qu’en champ lointain ( $a^2/\lambda \approx 16$  mm), encore trop près du disque pour considérer des conditions de rayonnement de l’onde basse-fréquence stabilisées.

L’amplitude de pression de l’onde basse-fréquence décroît en  $1/z$ , telle que présentée sur le graphique de la figure 2.5. Le réservoir d’eau de  $60 \times 40 \times 40$  cm<sup>3</sup> est donc de profondeur suffisante pour pouvoir négliger l’amplitude des échos réfléchis sur le fond de la cuve.

La mesure DAET étant effectuée à 28 mm sous le disque (plan de positionnement des transducteurs ultrasonores et de l’hydrophone basse-fréquence), le champ de pression rayonné a été mesuré en effectuant un balayage radial de l’hydrophone *Brüel & Kjaer* du centre vers l’extérieur du disque, dans le plan des transducteurs ultrasonores et de l’hydrophone basse-fréquence. Les amplitudes maximales de pression, mesurées à différentes distances du centre, sont calculées sur le spectre du signal basse-fréquence. Le profil radial ainsi obtenu est présenté sur la figure 2.6. La forte décroissance de l’amplitude de pression

## 2.1. DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

basse-fréquence montre une diffraction de l'onde pompe attendue très importante. Toutefois on peut remarquer que l'amplitude basse-fréquence est relativement stable (diminution inférieure à 3 dB) entre 0 et +15 mm (et -15 et 0 mm par symétrie), ce qui correspond aux 30 mm de largeur de la cuve de test contenant l'échantillon.

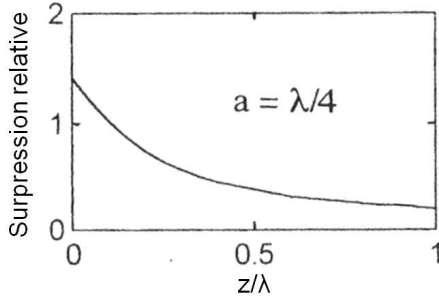


FIGURE 2.5 – Profil normalisé du champ de pression axial en fonction de l'éloignement sous un disque plan, extrait de [78], similaire à notre disque expérimental ( $a=\lambda/5$ ).

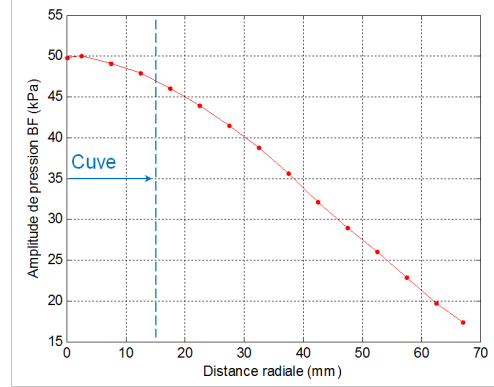


FIGURE 2.6 – Profil radial du champ de pression de l'onde basse-fréquence mesuré à 28 mm sous le disque résonant à 3700 Hz.

Dans la configuration DAET actuelle, l'amplitude des variations de pression basse-fréquence est limitée autour de 100 kPa pic-pic ( $\approx 1$  atm) afin d'éviter l'apparition de phénomènes de cavitation durant les phases de dépression (*i.e.* la formation et l'oscillation d'une cavité de gaz ou de vapeur, au sein d'un liquide initialement homogène). En effet, pour des niveaux de pression plus élevés, la cavitation due à la présence d'air dissout dans l'eau induit une distorsion de l'onde basse-fréquence (apparition d'harmoniques dans le spectre). La cavitation à la surface du disque peut finir par provoquer l'implosion de microbulles d'air. En implosant, ces microbulles peuvent émettre une onde de choc dans l'eau entraînant un endommagement du disque de verre (rayure), même phénomène que celui responsable de la corrosion observée autour des hélices d'un bateau. Ainsi, une lampe est installée et assure un éclairage rasant pour vérifier l'absence de microbulles sous le disque au cours de la mesure DAET.

Les niveaux de pression atteints par l'onde pompe basse-fréquence sont toutefois suffisamment puissants pour faire vibrer les différents éléments du banc expérimental DAET (transducteurs ultrasonores, hydrophone basse-fréquence et échantillon). Ces vibrations parasites peuvent induire des variations des distances interéléments pendant la mesure, et induire ainsi un artefact de modulation de temps de vol. Afin de minimiser ces perturbations, un dispositif de maintien en inox solidaire du réservoir d'eau est utilisé pour immobiliser les transducteurs ultrasonores, l'hydrophone et le porte-échantillon sur des tiges d'acier peu encombrantes, de façon à déformer le moins possible le champ acoustique basse-fréquence [2] (cf. figure 2.2).

## 2.1. DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

### 2.1.3 Caractéristiques de l'onde sonde ultrasonore

L'onde sonde est émise et réceptionnée à l'aide de deux transducteurs identiques (*Panametrics V303* focalisés, diamètre de 13 mm) placés en vis-à-vis (transducteur en émission et transducteur en réception). La fréquence centrale de ces transducteurs est de 1 MHz, mais la transmission dans des milieux très atténuants comme les mousses ou les poudres sèches nous a parfois obligés à descendre la fréquence d'utilisation du transducteur émetteur en dessous de 200 kHz. Il est important de bien garder à l'esprit qu'en modifiant la fréquence centrale des transducteurs donnée à 1 MHz, on modifie non seulement l'amplitude d'émission mais aussi son rayonnement : en diminuant la fréquence d'utilisation notamment, on augmente la divergence du faisceau et on raccourcit la limite champ proche/champ lointain ( $a^2/\lambda$ ).

Les caractéristiques (dimensions) des faisceaux émis et reçus déterminent la résolution spatiale [77]. Bien que des transducteurs plans aient précédemment été utilisés [1, 2], nous avons choisi des transducteurs focalisés afin de diminuer la largeur du faisceau ultrasonore et obtenir ainsi une meilleure résolution spatiale. Le champ de pression rayonné par ces transducteurs a été mesuré en effectuant un balayage le long de l'axe de propagation des transducteurs à l'aide d'un hydrophone à pointe haute-fréquence (*Precision Acoustics*). Le profil axial du champ de pression rayonné est représenté sur la figure 2.7. Malgré la diffraction spatiale, la profondeur de champ à -6 dB est d'environ 50 mm. Le maximum de pression est atteint à une distance de 30 mm (distance focale). Afin de maximiser l'énergie du signal ultrasonore reçu par le transducteur récepteur, les transducteurs ont été espacés d'une distance égale à deux fois la distance focale, soit environ 60 mm. Le profil radial du champ de pression rayonné est ensuite mesuré à la distance focale du transducteur, et présenté sur la figure 2.8. Le diamètre de la tache focale pris à -6 dB est d'environ 4 mm, donnant ainsi la résolution latérale. Au vu de la dimension de la cuve de test  $2 \times 2 \times 3 \text{ cm}^3$ , on peut considérer que le faisceau ultrasonore à 1 MHz est bien localisé dans la cuve et centré sur l'échantillon.

Le signal de commande est établi par un générateur de fonction, puis amplifié de 45 dB avant d'être envoyé au transducteur émetteur (cf. figure 2.10). Il est constitué de deux périodes sinusoïdales d'amplitude de 250 V pic-pic environ. La figure 2.9 représente la forme caractéristique du signal émis par le transducteur émetteur (deux périodes) et celle du signal reçu par le transducteur récepteur. La gestion des signaux ultrasonores (émission, réception) est synchronisée avec celle des signaux basses-fréquences.

Ces impulsions ultrasonores sont transmises à une cadence de tir (quelques kHz) légèrement supérieure à la fréquence de l'onde pompe. La fréquence de tir est réglée suivant les milieux sondés afin d'éviter la superposition entre l'écho principal d'une impulsion ultrasonore (*émise au tir  $n$* ) et les échos de répétition provenant des réflexions des tirs précédents (*au tir  $n-1$* ) entre les transducteurs et l'échantillon.

Pour éviter la superposition d'échos ultrasonores (mentionnée ci-dessus), nous devons diminuer la fréquence des tirs ultrasonores. Une des fréquences de tir typique est de 5 kHz, pour une fréquence de l'onde pompe basse-fréquence de 3,7 kHz. Pour bien couvrir les différents niveaux de sollicitation contenus dans une période basse-fréquence, on envoie plusieurs périodes basses-fréquences. On utilise l'effet stroboscopique des tirs ultrasonores pour reconstituer l'ensemble des niveaux d'amplitude d'une période basse-fréquence. Une

## 2.1. DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

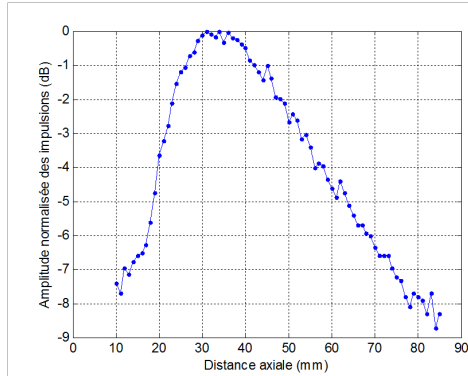


FIGURE 2.7 – Profil axial d’un des transducteurs focalisés, *i.e.* mesure de l’amplitude des impulsions ultrasonores à partir du centre du transducteur le long de l’axe de propagation ultrasonore, réalisée avec le concours d’Anthony Novell. Le maximum de pression repère le point focal.

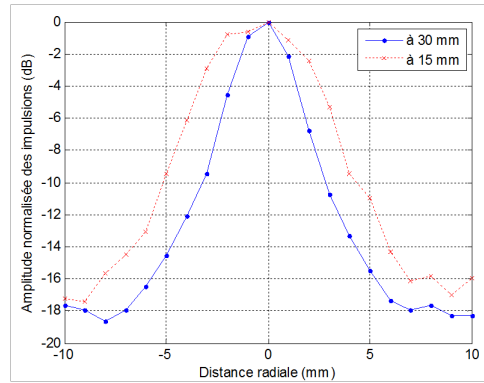


FIGURE 2.8 – Profil radial d’un des transducteurs focalisés, *i.e.* mesure de l’amplitude des impulsions ultrasonores à 30 mm devant le transducteur (maximum du profil axial, tache focale) et à 15 mm (point intermédiaire) le long de l’axe radial.

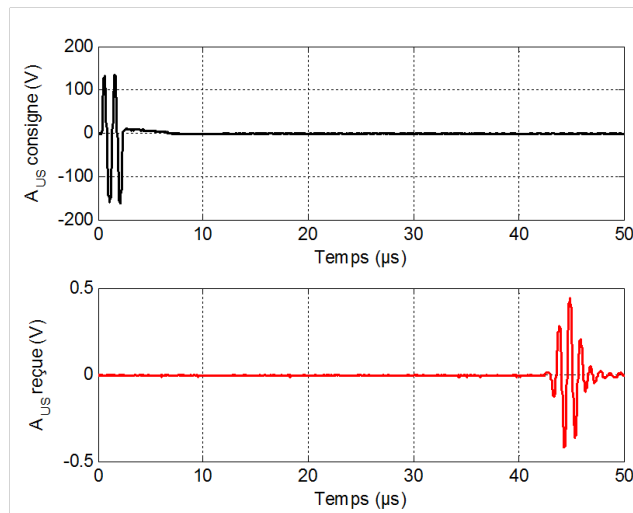


FIGURE 2.9 – Formes caractéristiques de l’onde sonde ultrasonore (1 MHz) : signal transmis par le transducteur émetteur (en haut) et signal reçu par le transducteur récepteur (en bas) après 60 mm de propagation dans l’eau.

## 2.1. DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

attention particulière est portée sur le choix du rapport  $f_{BF}/f_{tir}$ , forcément non entier.

### 2.1.4 Acquisition des signaux et synoptique d'ensemble

Deux signaux sont acquis lors de l'expérience DAET :

- la mesure à l'hydrophone de l'amplitude de pression basse-fréquence,
- les  $n$  signaux ultrasonores transmis puis reçus en réponse aux  $n$  impulsions envoyées.

En conditions expérimentales typiques, ces deux signaux sont numérisés de façon synchrone à une fréquence d'échantillonnage de 50 MHz sur une durée de 100 ms par un oscilloscope *LECROY WaveRunner 64Xi* (cf. figure 2.10). Une fréquence de tir des impulsions de 5 kHz permet donc d'acquérir 500 signaux ultrasonores. La consigne de déclenchement du train d'onde basse-fréquence est volontairement décalée de 30 ms pour acquérir plusieurs impulsions ultrasonores de référence non perturbées par l'onde de pression basse-fréquence.

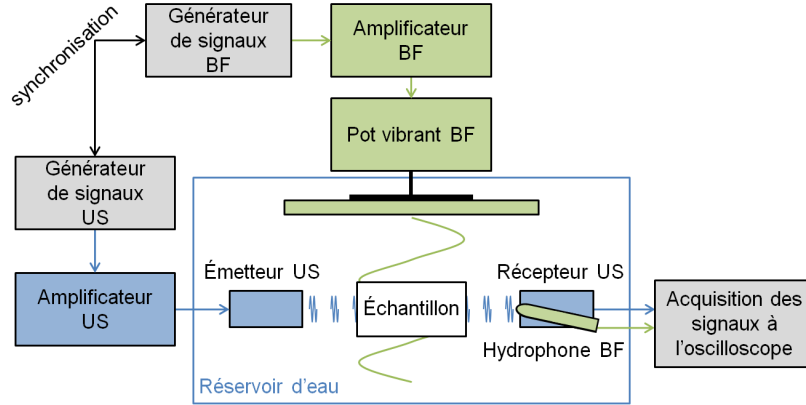


FIGURE 2.10 – Synoptique d'ensemble de l'expérience DAET illustrant l'onde pompe basse-fréquence (en vert) et l'onde sonde ultrasonore (en bleu).

La pression basse-fréquence, acquise à une fréquence d'échantillonnage de 50 MHz, est ensuite sous-échantillonnée à la fréquence de tir des impulsions ultrasonores. Cette étape permet de remettre en phase les échos ultrasonores sur leur valeur de pression réellement subie lors de leur propagation dans le milieu. Cette valeur réelle de pression est calculée en moyennant les valeurs de pression sur une largeur de 6 périodes ultrasonores autour d'un demi-temps de vol antérieur<sup>4</sup> (cf. figure 2.11). Ainsi, nous avons associé à chaque impulsion ultrasonore la valeur moyenne de pression basse-fréquence subie par l'impulsion, lorsque cette dernière était au centre de l'échantillon.

4. Une façon plus exacte de calculer l'amplitude de pression réelle aurait été d'intégrer l'amplitude de pression sur la totalité du chemin de propagation dans le milieu, pour prendre en compte les effets de diffraction basse-fréquence (introduction d'un coefficient correcteur  $R_{radial}$ ). Toutefois, on sait que d'autres effets liés à la convection viennent compenser cette surestimation du champ BF, dont on discutera dans la partie 2.3.

## 2.1. DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

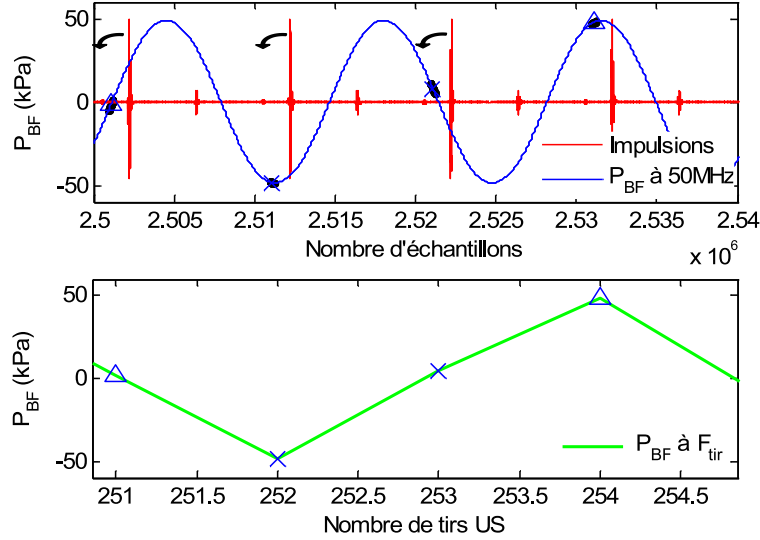


FIGURE 2.11 – Représentation de la pression basse-fréquence et des impulsions ultrasonores échantillonnées à 50 MHz (en haut) et de la pression basse-fréquence sous-échantillonnée par les tirs ultrasonores (en bas). La zone de moyennage prise pour calculer la valeur de pression basse-fréquence est représentée en points noirs (●) (en haut). Les triangles (△) indiquent les valeurs de pression basse-fréquence croissantes, et les croix (×) indiquent les valeurs décroissantes.

### 2.1.5 Influence de la cuve de test sur l'onde basse-fréquence

Pendant l'expérience DAET, la mesure du champ de pression basse-fréquence générée par l'onde pompe est effectuée en plaçant l'hydrophone dans le même plan que les transducteurs ultrasonores ( $z = 28$  mm sous le disque) à environ 30 mm du centre du disque de verre (cf. les figures 2.2 et 2.3). Aucune mesure du champ de pression basse-fréquence n'est donc faite directement au sein de la cuve de test contenant l'échantillon ou le produit à tester. Afin de connaître la réelle influence de la cuve de test sur le champ de pression basse-fréquence, nous avons sacrifié une de nos cuves et percé une de ses parois en PMMA pour glisser un hydrophone à l'intérieur, comme le montre la figure 2.12. Deux tests comparatifs sont réalisés :

- l'un en plaçant l'hydrophone au centre de la cuve,
- l'autre en plaçant l'hydrophone à la même position (x, y, z) mais sans la présence de la cuve.

La figure 2.13 montre que la première conséquence observable de la présence de la cuve de test est une diminution significative de 19% de l'amplitude de la pression générée par l'onde basse-fréquence. Par ailleurs, la présence de la cuve semble induire une légère déformation du signal et un léger déphasage sur le signal temporel des périodes formant le palier de contrainte (cf. figure 2.14). Ce déphasage peut avoir deux origines : soit une modification du rayonnement acoustique, soit une variation de fréquence due à la présence de la cuve. Une analyse fréquentielle du signal basse-fréquence est représentée sur la figure 2.15. On observe bien une diminution de l'amplitude du signal à la fréquence fondamentale (en

## 2.1. DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

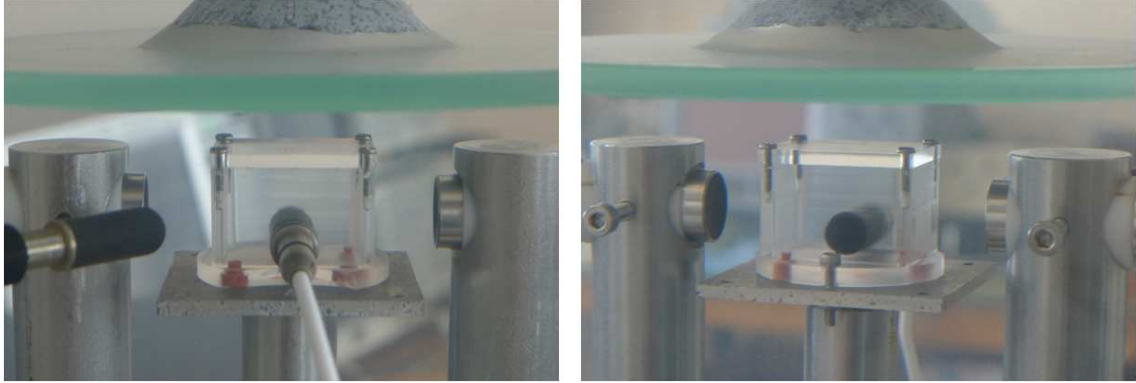


FIGURE 2.12 – Photo du dispositif expérimental pour mesurer le champ de pression au sein de la cuve.

corrélation avec les observations sur les graphiques temporels). Les harmoniques, quant à elles, gagnent en énergie en présence de la cuve, induisant une légère déformation du signal basse-fréquence. Elles restent néanmoins très inférieures à l'amplitude du pic fondamental, -30 dB au pire des cas. Finalement, les maxima des fréquences fondamentales indiquent un décalage d'environ + 2 Hz de la fréquence centrale en présence de la cuve. Le déphasage précédemment observé sur les graphiques temporels s'explique donc certainement par cette variation de fréquence (et non une modification du rayonnement acoustique). Le tableau 2.1 résume ces estimations.

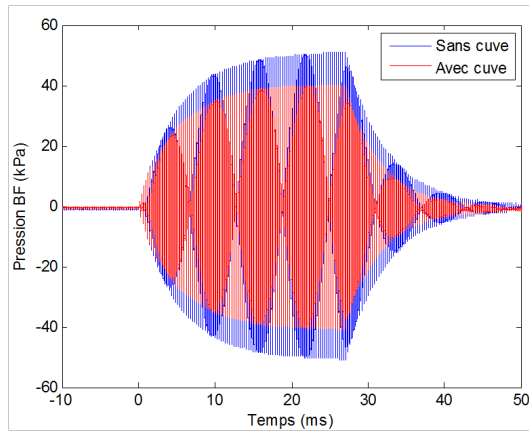


FIGURE 2.13 – Comparaison des amplitudes de pressions émises par l'onde basse-fréquence dans les cas avec et sans cuve, en fonction du temps.

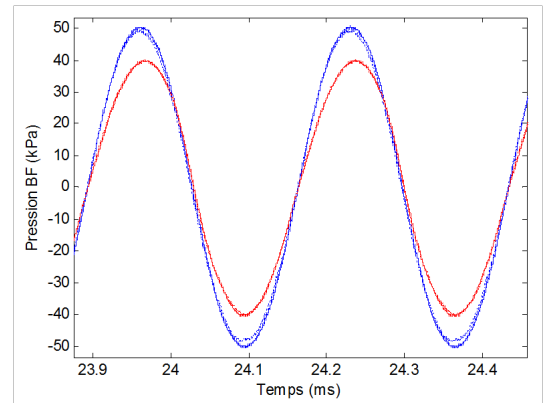


FIGURE 2.14 – Agrandissement de la figure 2.13 ci-contre. À 24 ms,  $\Delta P_{BF, avec\ cuve} = 80,4 \pm 0,3$  kPa et  $\Delta P_{BF, sans\ cuve} = 99 \pm 2$  kPa.

Pour conclure, la présence de la cuve de test dans l'eau :

- diminue l'amplitude du signal d'environ 20%,
- déforme légèrement le signal (augmentation des amplitudes des harmoniques qui restent tout de même très inférieures à l'amplitude du pic à la fréquence fondamen-

## 2.1. DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

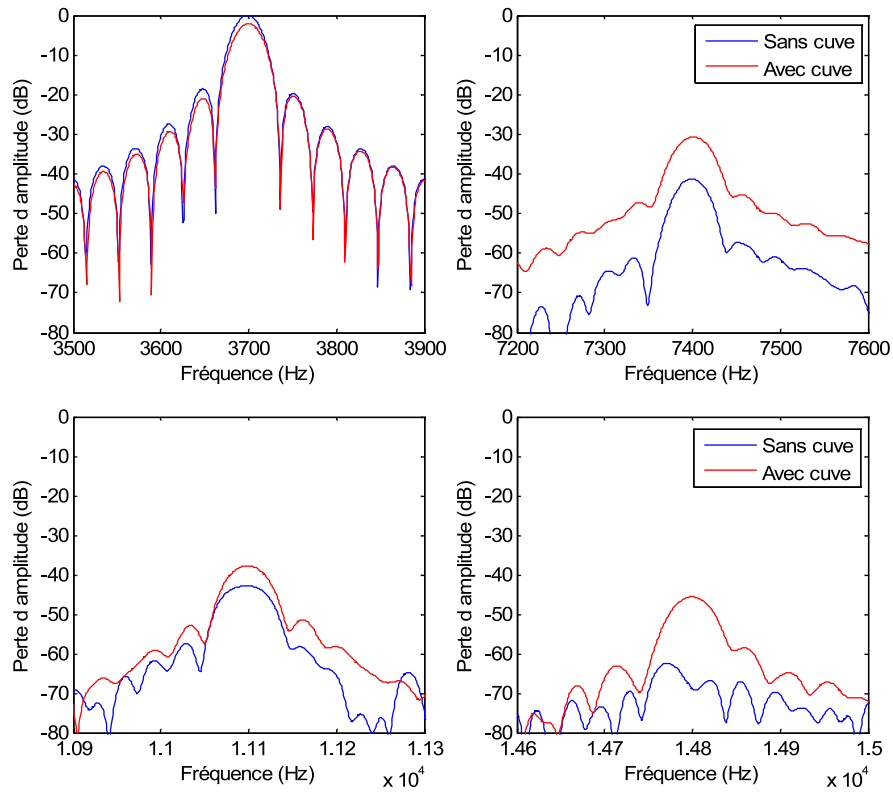


FIGURE 2.15 – Spectres normalisés de l’onde basse-fréquence dans les cas avec et sans cuve : amplitude normalisée (dB) à la fréquence fondamentale ( $f_0 = 3700$  Hz), à la première harmonique ( $2f_0$ ), à la deuxième harmonique ( $3f_0$ ) et à la troisième harmonique ( $4f_0$ ).

| Fréquence (Hz) | Variation d’amplitude (dB) |
|----------------|----------------------------|
| 3700           | $-1,9 \pm 0,1$             |
| 7400           | $9 \pm 2$                  |
| 11100          | $6 \pm 1$                  |
| 14800          | $19 \pm 3$                 |

TABLE 2.1 – Moyenne des pertes (-) et des gains (+) d’amplitude de pression basse-fréquence du signal avec cuve, par rapport au signal sans cuve pour chaque harmonique du spectre.

tale),

- modifie très finement la fréquence centrale (de l'ordre du Hz), se traduisant par un petit déphasage fréquentiel dans la zone de régime établi (par rapport à une mesure basse-fréquence sans cuve).

Il ne semble donc pas inapproprié de négliger la distorsion de l'onde basse-fréquence due à la présence de la cuve.

## 2.2 Analyse préliminaire des signaux ultrasonores et basses-fréquences bruts

Les paramètres acoustiques - *vitesse* et *atténuation* - associés aux grandeurs - *temps de vol* et *amplitude* - de l'onde sonde ultrasonore sont caractéristiques du milieu traversé et varient selon les différents états de contrainte appliqués par l'onde pompe basse-fréquence. Nous présentons dans cette partie les variations de ces grandeurs : *modulations du temps de vol (TOFM)* et *modulations de l'amplitude (RAM)*.

### 2.2.1 Modulations du temps de vol, TOFM

Le temps de vol (TOF, *Time Of Flight*), appelé aussi temps de propagation, des impulsions ultrasonores représente le temps mis par l'impulsion ultrasonore pour se propager entre le transducteur émetteur et le transducteur récepteur, tel que :

$$c = \frac{L}{TOF} \quad (2.1)$$

avec  $c$  la vitesse de propagation de l'onde sonde ultrasonore longitudinale et  $L$  la distance entre les deux transducteurs ultrasonores. Ce temps de vol varie lorsqu'une pression extérieure est appliquée au milieu par l'onde pompe basse-fréquence.

Les variations ou modulations du temps de vol (TOFM, *Time of Flight Modulation*) sont calculées pour chaque impulsion  $i$  en faisant la différence de temps de vol entre cette impulsion (noté  $TOF(i)$ ) et l'impulsion de référence n'ayant pas subi de perturbation de l'onde pompe (noté  $TOF(0)$ ) par intercorrélation :

$$TOFM(i) = TOF(i) - TOF(0). \quad (2.2)$$

L'intercorrélation est réalisée sur des signaux tronqués à 4 périodes dont les bords sont doucement ramenés à zéro par des fenêtres de Hanning. Le maximum de l'intercorrélation, qui permet de mesurer la différence de temps de vol de l'équation 2.2, est obtenu de façon analytique en interpolant le sommet par un polynôme d'ordre 2 [1, 2]. Cette méthode est appliquée à l'ensemble des impulsions  $i$  contenues dans les 100 ms d'acquisition, et conduit à l'obtention de la modulation du temps de vol ultrasonore (TOFM) en fonction du temps représentée sur la figure 2.16.

Dans le cas où l'on acquiert à une fréquence d'échantillonnage de 50 MHz des signaux ultrasonores après une propagation de 60 mm dans l'eau sans onde basse-fréquence, le niveau de bruit du TOFM est de l'ordre de 0,1 ns. À titre de comparaison, les plus faibles

## 2.2. ANALYSE PRÉLIMINAIRE DES SIGNAUX ULTRASONORES ET BASSES-FRÉQUENCES BRUTS

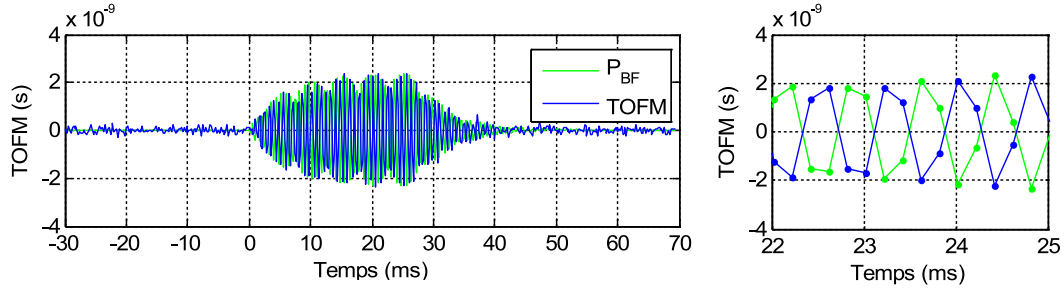


FIGURE 2.16 – Analyse temporelle : modulation du temps de vol des impulsions ultrasonores en fonction du temps. À ce signal est superposée la pression basse-fréquence sous-échantillonnée (cf. le paragraphe 2.1.4). Ces données sont obtenues dans l’eau à 25°C sans cuve de test avec  $F_{US} = 1$  MHz,  $F_{tir} = 5$  kHz et  $F_{BF} = 3700$  Hz.

non-linéarités sont lues autour de 2 ns dans l’eau (cf. figure 2.16). Comme attendu, un agrandissement de la figure montre que la pression  $P_{BF}$  est en opposition de phase avec le TOFM dans l’eau. En effet, dans la majorité des milieux homogènes et de surcroît faiblement non linéaires comme l’eau, la vitesse de propagation des impulsions ultrasonores augmente (*i.e.* diminution du temps de vol ou  $TOFM < 0$ ) durant les phases de compression ( $P_{BF} > 0$ ), et inversement la vitesse diminue (*i.e.* augmentation du temps de vol) durant les phases de dilatation ( $P_{BF} < 0$ ).

### 2.2.2 Modulations relatives de l’amplitude, RAM

De manière similaire, la modulation relative d’amplitude (RAM, *Relative Amplitude Modulation*, en %) de chaque impulsion ultrasonore  $i$  est calculée en comparant l’amplitude de l’impulsion considérée  $Ampl_i$  perturbée par l’onde pompe basse-fréquence à celle de l’impulsion de référence  $Ampl_0$  :

$$RAM(i) = \frac{Ampl_i - Ampl_0}{Ampl_0} \times 100. \quad (2.3)$$

Pour ce faire, l’amplitude  $Ampl$  est obtenue à partir du maximum de l’amplitude du spectre fréquentiel de l’impulsion calculé par Transformée de Fourier Rapide (FFT, *Fast Fourier Transform*<sup>5</sup>), lu à la fréquence ultrasonore de consigne. La modulation relative d’amplitude est définie pour chaque impulsion ultrasonore, permettant ainsi d’obtenir la RAM en fonction du temps, représentée sur la figure 2.17 dans le cas de l’eau. Dans l’eau, la RAM n’est alors qu’un niveau de bruit autour de 0,1%. En revanche, dans des milieux plus complexes, la RAM pourra présenter des variations significatives.

### 2.2.3 Diagramme d’acousto-élasticité dynamique

Le dispositif DAET permet d’accéder au calcul de trois grandeurs physiques évoluant en fonction du temps :

5. La transformation de Fourier généralise la théorie des séries de Fourier aux fonctions non périodiques, et permet de leur associer un spectre en fréquence.

## 2.2. ANALYSE PRÉLIMINAIRE DES SIGNAUX ULTRASONORES ET BASSES-FRÉQUENCES BRUTS

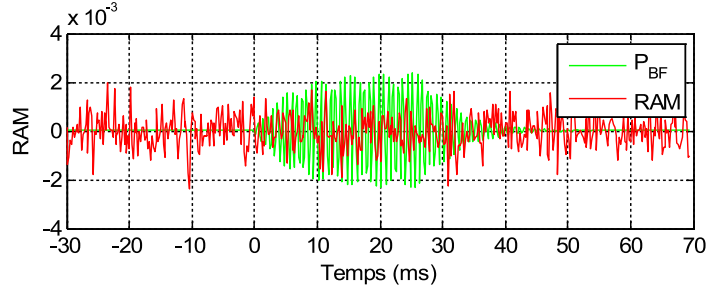


FIGURE 2.17 – Analyse temporelle : modulation relative de l’amplitude des impulsions ultrasonores en fonction du temps. À ce signal est superposée la pression basse-fréquence sous-échantillonnée (cf. le paragraphe 2.1.4). Ces données sont obtenues dans l’eau à 25°C sans cuve de test avec  $F_{US} = 1$  MHz,  $F_{tir} = 5$  kHz et  $F_{BF} = 3700$  Hz.

- la pression générée par l’onde pompe basse-fréquence ( $P_{BF}$ ) calculée au niveau de chaque tir ultrasonore,
- la modulation du temps de vol (TOFM) liée aux variations du temps d’arrivée des impulsions ultrasonores,
- et la modulation relative de l’amplitude (RAM) liée aux variations d’amplitude des impulsions ultrasonores.

Une analyse instantanée est faite à partir de ces trois fonctions temporelles :  $P_{BF}$ , TOFM et RAM<sup>6</sup>. Elle consiste à représenter les signaux temporels TOFM et RAM en fonction du signal temporel  $P_{BF}$  sous-échantillonné. La figure obtenue, appelée **diagramme instantané** ou rhéogramme acousto-élastique, est similaire à une courbe Lissajous (utilisée par exemple pour représenter deux signaux sinusoïdaux en mode XY sur un oscilloscope). Les figures 2.18 et 2.19 représentent respectivement les diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM obtenus pour l’eau. Les pressions positives correspondent aux phases de compression et les pressions négatives aux phases de dilatation.

La courbe du TOFM représente une relation linéaire entre TOFM et  $P_{BF}$ , très similaire à la droite théorique dans l’eau représentée en rouge. On peut toutefois observer une légère hystérésis, c’est-à-dire que les valeurs prises par le TOFM lors de l’augmentation de la contrainte (valeurs de  $P_{BF}$  croissantes) diffèrent de celles prises lors de la diminution de la contrainte (valeurs de  $P_{BF}$  décroissantes), ce qui caractérise un déphasage entre le TOFM et le signal  $P_{BF}$ . La courbe instantanée de la RAM ne montre qu’un niveau de bruit indiquant l’absence de modulations d’amplitudes des impulsions ultrasonores dans l’eau. Nous allons voir à présent quelles informations peuvent être extraites de ces deux diagrammes instantanés.

6. Une analyse fréquentielle [1, 2], basée sur la décomposition des amplitudes des composantes fréquentielles (fondamental, harmoniques) des signaux a également été mise en place, mais elle fera seulement l’objet de la modélisation au chapitre suivant.

### 2.3. CORRECTION DES DÉPHASAGES ENTRE TOFM ET PRESSION BASSE-FRÉQUENCE

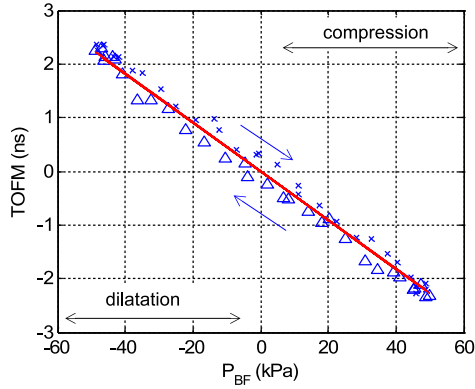


FIGURE 2.18 – Diagramme instantané des modulations du temps de vol des impulsions en fonction des amplitudes de pression basse-fréquence dans l'eau à 25°C. Les triangles ( $\triangle$ ) indiquent les valeurs de pression basse-fréquence croissantes, et les croix ( $\times$ ) indiquent les valeurs décroissantes. La droite rouge correspond à la droite théorique dans l'eau.

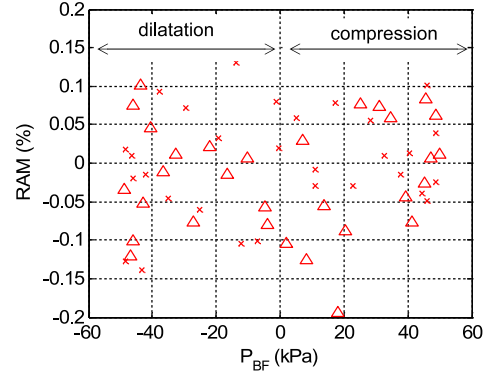


FIGURE 2.19 – Diagramme instantané des modulations de l'amplitude des impulsions en fonction des amplitudes de pression basse-fréquence dans l'eau à 25°C. Les triangles ( $\triangle$ ) indiquent les valeurs de pression basse-fréquence croissantes, et les croix ( $\times$ ) indiquent les valeurs décroissantes.

## 2.3 Correction des déphasages entre TOFM et pression basse-fréquence

Comme nous l'avons mentionné pour la figure 2.18, une petite hystérésis d'environ  $5 \mu s$  est observée sur le diagramme instantané DAET de l'eau, traduisant un signal TOFM en avance par rapport au signal  $P_{BF}$ . Un TOFM purement élastique ne montre pas d'hystérésis lorsqu'il est représenté en fonction de la pression basse-fréquence instantanée appliquée. Ce déphasage pourrait impliquer l'existence de non-linéarités visqueuses ou dissipatives. Pourtant, en acoustique non linéaire, l'eau présente essentiellement des non-linéarités élastiques. Il est quasi impossible de mesurer des non-linéarités visqueuses qui pourraient être responsables de cette hystérésis. Une question se pose alors : comment faire la distinction sur un diagramme instantané entre, d'une part, un déphasage dû à de la dissipation dans le milieu et, d'autre part, un déphasage lié par exemple aux caractéristiques de rayonnement du dispositif expérimental ? Dans cette partie, nous allons présenter les différentes sources de déphasage des signaux expérimentaux, non liées aux caractéristiques physiques du milieu testé, que nous avons pu identifier, voire corriger.

### 2.3.1 Influence de la détection de l'écho ultrasonore

Lors du sous-échantillonnage de la pression basse-fréquence, on associe à chaque impulsion ultrasonore l'amplitude de pression réellement subie lors de sa propagation (cf. figure 2.11 page 50). L'écho principal de l'impulsion ultrasonore est repéré par son maxi-

### 2.3. CORRECTION DES DÉPHASAGES ENTRE TOFM ET PRESSION BASSE-FRÉQUENCE

---

mum d'amplitude. Toutefois, ce marqueur (repérage) dépend de la largeur de l'impulsion ultrasonore, elle-même liée aux caractéristiques physiques du milieu de propagation (élasticité, absorption, impédance acoustique  $Z = \rho c$  [79]). Afin de minimiser la dépendance vis-à-vis du milieu sondé, nous considérons à présent le début du signal de l'impulsion ultrasonore comme représenté sur la figure 2.20. Cette modification entraîne une avance supplémentaire du TOFM par rapport à la pression basse-fréquence. Pour une impulsion de 1 MHz constituée de 2 périodes envoyée dans l'eau, ce déphasage représente une augmentation de l'avance du TOFM d'environ **2,5  $\mu s$** , ce qui se traduit par un élargissement de l'hystérésis sur le diagramme instantané. Cette correction sera néanmoins réalisée sur toutes nos mesures.

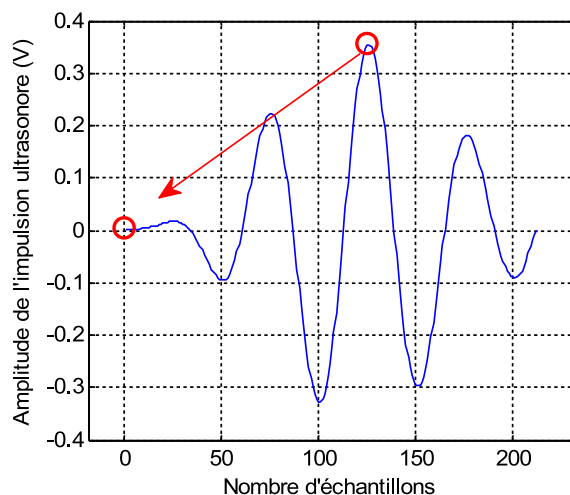


FIGURE 2.20 – Écho principal de l'impulsion ultrasonore reçue dans l'eau. Le recalage sur la pression basse-fréquence, qui se faisait initialement en repérant l'amplitude maximale du signal, est à présent fait en repérant le début du signal. Dans cet exemple, la différence entre le maximum et le début de l'écho est de 122 points à une fréquence d'échantillonnage de 50 MHz, soit 2,4  $\mu s$ .

#### 2.3.2 Influence de la diffraction de l'onde basse-fréquence

La mesure de la pression basse-fréquence est expérimentalement réalisée par l'hydrophone. La cuve de test étant placée sous le centre du disque de verre, l'hydrophone est positionné légèrement en retrait à 30 mm du centre acoustique de la zone d'interaction des deux ondes BF et US. Ce placement est réalisé à l'aide d'une pièce cylindrique comme le montre la figure 2.21, qui permet de disposer l'hydrophone et chacun des transducteurs ultrasonores à équidistance de ce centre acoustique. Accessoirement, cet outillage a permis d'optimiser le repositionnement du banc de mesures.

## 2.3. CORRECTION DES DÉPHASAGES ENTRE TOFM ET PRESSION BASSE-FRÉQUENCE

### 2.3.2.1 Effet sur l'amplitude de $P_{BF}$ mesurée

La diffraction de l'onde basse-fréquence induit une diminution d'amplitude de pression entre une mesure au centre du disque et une mesure excentrée, pour une même profondeur  $z$  sous le disque, comme le montre le balayage radial de l'hydrophone sur la figure 2.22. Pour obtenir la valeur réelle de pression subie par l'échantillon (région centrale), on corrige à chaque essai la pression mesurée par le rapport  $R_{cc}$  entre la pression mesurée au centre et celle sur le côté où est fixé l'hydrophone :  $R_{cc} = P_{\text{centre}}/P_{\text{côté}}$ .

Toutefois, l'impulsion ultrasonore, sur son trajet entre l'émetteur et le récepteur (environ 61,5 mm), ne "subit" pas une pression basse-fréquence constante maximale, mais une amplitude moyenne. Une correction supplémentaire de  $R_{\text{radial}} = 0,93 \pm 0,01$ , obtenue en faisant la moyenne de pression entre 0 et 30 mm, pourrait alors être effectuée. Étant donné que l'ensemble cuve et échantillon peut aussi modifier sensiblement les conditions de rayonnement à cet endroit, et ce de façon mal connue, nous avons décidé de ne pas appliquer ce coefficient  $R_{\text{radial}}$  à la mesure de la pression.

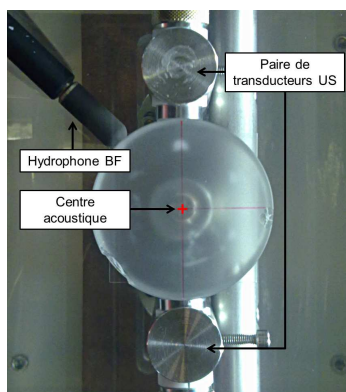


FIGURE 2.21 – Vue du dessus du dispositif expérimental montrant la pièce cylindrique servant à placer l'hydrophone basse-fréquence et les transducteurs ultrasonores à équidistance du centre sous le disque.

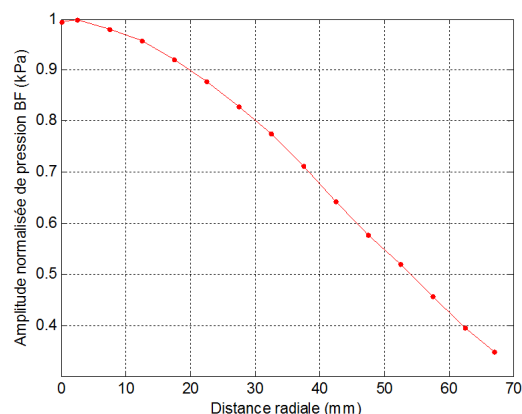


FIGURE 2.22 – Profil radial normalisé du champ de pression de l'onde basse-fréquence mesuré à 28 mm sous le disque résonnant à 3700 Hz.

### 2.3.2.2 Effet sur la phase de $P_{BF}$ mesurée

La diffraction de l'onde basse-fréquence modifie spatialement l'amplitude de l'onde, mais également sa phase. Dans le plan des transducteurs ultrasonores, l'amplitude de pression basse-fréquence mesurée sur le côté est retardée d'environ  $0,7 \mu s$  par rapport à celle mesurée au centre (valeur obtenue par intercorrélation des signaux). Cette valeur a été confirmée par des simulations réalisées à l'aide d'un code pseudo-spectral en 2D (Samuel Callé), où le déphasage temporel entre le centre et le côté (35 mm du centre) a été estimé à  $1 \mu s$ . Le déphasage lié à la diffraction basse-fréquence, de l'ordre de  $1 \mu s$ , ne permet donc pas d'expliquer la totalité du déphasage observé sur un diagramme instantané.

## 2.3. CORRECTION DES DÉPHASAGES ENTRE TOFM ET PRESSION BASSE-FRÉQUENCE

### 2.3.3 Phénomène de convection de l'onde basse-fréquence sur les impulsions ultrasonores

**Mise en évidence du phénomène** Un déphasage plus important entre  $TOFM$  et  $P_{BF}$  peut être attribué à un phénomène d'interaction entre l'onde pompe basse-fréquence et l'onde sonde ultrasonore. Pour simuler l'interaction d'ondes en 2D, Guillaume Renaud nous a proposé d'utiliser une boîte à outils Matlab "k-wave" (open-source <http://www.k-wave.org/> [80, 81]), et a d'ailleurs réalisé l'ensemble des simulations ci-dessous. Cette boîte à outils inclut les coefficients élastiques et visqueux, mais surtout les coefficients non linéaires élastiques. La configuration DAET a ainsi été modélisée en simulant les grandeurs pression acoustique et vitesses particulières acoustiques  $v_x, v_z$ , dans un plan radial perpendiculaire au disque résonnant et incluant les émetteur-récepteur ultrasonores.

Dans la simulation d'un cas *idéal* où l'onde basse-fréquence est une onde plane : le déphasage trouvé entre TOFM et pression basse-fréquence est inférieur à  $0,1 \mu s$ . Grâce à une implémentation du traitement des signaux DAET, le paramètre de non-linéarité  $B/A$ <sup>7</sup> est égal à 5,25 soit une surestimation de 5% par rapport à la valeur théorique de 5 (cf. tableau 2.2).

Dans la simulation d'un cas *expérimental* où le front d'onde basse-fréquence devient sphérique : le TOFM est en avance de  $5,7 \mu s$  sur la pression basse-fréquence. Le déphasage expérimental que nous observons semble donc tout à fait justifié par le déphasage de l'ordre de  $5 \mu s$  lié à l'interaction entre l'onde basse-fréquence et les impulsions ultrasonores. La valeur du paramètre de non-linéarité  $B/A$  est alors trouvée égale à 6,2 soit une surestimation de 24% par rapport au  $B/A$  théorique (cf. tableau 2.2).

| Milieux              | Densité<br>$\rho$<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | Vitesse<br>$c$<br>(m/s) | $B/A$<br>théorique | $B/A$<br>modèle | $B/A$<br>mesuré | $\phi_{P_{BF}/TOFM}$<br>modèle<br>( $\mu s$ ) | $\phi_{P_{BF}/TOFM}$<br>mesuré<br>( $\mu s$ ) |
|----------------------|-------------------------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Eau (onde plane)     | 1000                                      | 1500                    | 5                  | 5,25<br>(+5%)   | N.A.            | <0,1                                          | N.A.                                          |
| Eau (onde sphérique) | 1000                                      | 1500                    | 5                  | 6,2<br>(+24%)   | 5,0 à 5,1       | 5,7                                           | $\geq 5$                                      |
| Huile                | 970                                       | 1025                    | 11                 | 12,3<br>(+12%)  | 11,5 à 11,8     | 1                                             | $\geq 5$                                      |
| PMMA                 | 1180                                      | 2750                    | 14                 | 15<br>(+7%)     | Non testé       | 10                                            | Non testé                                     |

TABLE 2.2 – Comparaison des valeurs de paramètres non linéaires ( $B/A$ ) et déphasages entre les signaux  $P_{BF}$  et  $TOFM$  obtenus dans la littérature (théorique), modélisés (k-wave, G. Renaud) et mesurés par la méthode DAET.

L'explication que nous proposons est celle d'un phénomène de convection (ou advection) : l'onde basse-fréquence entraîne le milieu matériel (fluide ou solide) lors de sa propagation [82], tel un flux ou un "souffle". Comme schématisé sur la figure 2.23, le chemin de propagation des impulsions ultrasonores est ainsi transversalement dévié (selon  $z$ ) sur un front d'onde sphérique : entrainement des impulsions par convection.

7. Dans la partie 2.4.2.4, nous reviendrons en détail sur la signification du paramètre non linéaire  $B/A$  et son calcul à partir d'une mesure DAET.

### 2.3. CORRECTION DES DÉPHASAGES ENTRE TOFM ET PRESSION BASSE-FRÉQUENCE

Les conséquences de cette déviation des impulsions ultrasonores sur un chemin de propagation qui suit le front d'onde basse-fréquence sont multiples :

- (a) Le chemin de propagation effectif est plus long  $L_{\text{dévié}} > L_{\text{direct}}$ . Cette première observation entraîne deux conclusions :
  - Le temps de vol (TOF) des impulsions est donc plus grand. Ceci va créer un déphasage correspondant à une avance du TOFM sur la  $P_{BF}$ .
  - La variation du temps de vol (TOFM) est plus grande due à une accumulation plus importante de non-linéarités élastiques. Ceci va entraîner une surestimation de la valeur du  $B/A$ .
- (b) L'amplitude basse-fréquence subie effectivement par les impulsions ultrasonores est plus grande. Ceci entraîne un TOFM plus grand, et donc une nouvelle surestimation du  $B/A$ .

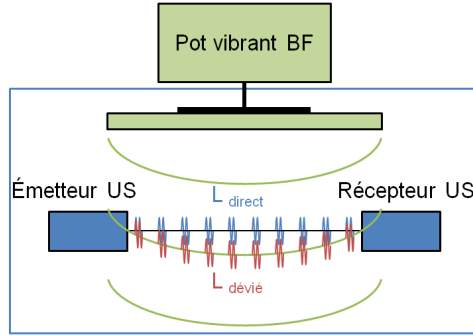


FIGURE 2.23 – Schéma des effets de convection due à l'onde basse-fréquence.

Le déphasage  $\phi$  de  $5,7 \mu s$  associé à la simulation en front d'onde sphérique (cf. tableau 2.2) peut être relié à une déviation du chemin de l'ordre de :  $c \times \phi = 8,5 \text{ mm}$  (raison (a)). La sous-estimation du chemin de propagation réel ( $L_{\text{direct}}$ ) et la prise en compte de la définition de  $B/A$  (cf. équation 2.15 page 66) conduisent à la relation de proportionnalité :

$$\frac{B/A_{\text{dévié}}}{B/A_{\text{direct}}} \propto \frac{L_{\text{direct}}}{L_{\text{dévié}}} \simeq 0,88,$$

ce qui entraîne une surestimation de 14% du paramètre  $B/A$  (de 5 à 5,7). Enfin, la raison (b) liée à la sous-estimation de l'amplitude basse-fréquence explique le reste de la surestimation de  $B/A$ , celle-ci étant toutefois difficilement quantifiable.

**Influence du milieu de propagation** Par ailleurs, si le phénomène de convection des impulsions associé à la diffraction basse-fréquence est bien responsable du déphasage entre TOFM et pression BF observé dans l'eau (cf. figure 2.24.a), ce déphasage doit être aussi influencé par des caractéristiques de propagation différentes de celles de l'eau. C'est ce que nous avons observé dans un milieu plus lent (huile de silicone,  $c=1025 \text{ m/s}$ , cf. figure 2.24.b) et dans un milieu plus rapide (PMMA,  $c= 2750\text{m/s}$ ). Les simulations dans l'huile de silicone indiquent un TOFM en avance de  $1 \mu s$  par rapport au signal de pression basse-fréquence, et une surestimation de  $B/A$  de 12% (12.3 au lieu de 11) (cf. tableau 2.2).

### 2.3. CORRECTION DES DÉPHASAGES ENTRE TOFM ET PRESSION BASSE-FRÉQUENCE

---

Dans le milieu rapide, PMMA, le TOFM est en avance de  $10 \mu s$  par rapport au signal de pression basse-fréquence, et le B/A est surestimé de 7% (15 au lieu de 14) (cf. tableau 2.2).

Lors de la propagation de l'onde basse-fréquence, le faisceau diverge pour devenir un cône dont le demi-angle au sommet  $\theta$  vérifie  $\sin \theta = 1, 2 \frac{\lambda}{D} = 1, 2 \frac{c}{Df}$  (zone de Fraunhofer). Pour une même fréquence et une même taille de disque résonnant, si la vitesse de propagation du milieu  $c$  diminue, alors l'angle de divergence diminue : on se rapproche d'une onde plane. C'est ce qui explique le déphasage de seulement  $1 \mu s$  dans l'huile ( $c=1025$  m/s). Inversement, dans un milieu plus rapide, l'augmentation de la divergence du faisceau basse-fréquence va entraîner un front d'onde basse-fréquence encore plus courbé et donc une augmentation du déphasage. Par conséquent, il est fortement vraisemblable que ce déphasage soit dû à la convection non linéaire.

Les déphasages observés expérimentalement dans les huiles sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans l'eau. Comme schématisée sur la figure 2.24.c, une impulsion voit typiquement 30 mm d'eau et 30 mm d'huile au minimum (en négligeant l'épaisseur de la cuve en PMMA). Une approximation très grossière du déphasage sur le chemin ultrasonore consisterait à sommer les contributions :  $\phi_{L_{\text{dévié}}} = \phi_{\text{eau}} + \phi_{\text{huile}}$  soit  $\phi_{L_{\text{dévié}}} = 3,35 \mu s$ . En réalité, la configuration expérimentale est celle de la figure 2.24.d. Le volume d'eau entourant la cuve de test est important, et détermine vraisemblablement la sphéricité du front d'onde basse-fréquence, entraînant un déphasage  $\phi_{L_{\text{dévié}}}$  proche de la configuration de l'eau.

Nous décidons alors d'appliquer la même correction pour le déphasage en présence d'un échantillon (cf. figure 2.24.d) que dans le cas de l'eau seule (cf. figure 2.24.a). Les raisons à ce choix sont multiples :

- La première raison est la présence d'un volume d'eau important tout autour de l'échantillon qui influe forcément sur le diagramme de rayonnement de l'onde basse fréquence.
- La deuxième raison illustre l'adage *le mieux est l'ennemi du bien*. Nous préférons ainsi corriger avec une valeur fixe, plutôt que d'ajouter des valeurs différentes selon les milieux testés, sans être parfaitement certains du niveau d'exactitude de ces corrections.
- La troisième raison est que la méthode de traitement des signaux et du calcul du paramètre B/A est faite par substitution par rapport au cas de l'eau seule dans le réservoir. Nous restons donc dans le même esprit en comparant le déphasage restant par rapport au cas de l'eau.

**Influence du diagramme de rayonnement** Ces effets de convection sont directement en lien avec le diagramme de rayonnement du disque basse-fréquence. L'utilisation de différents disques basse-fréquence dans l'eau en apporte une preuve supplémentaire. La figure 2.25 compare par exemple les diagrammes instantanés du TOFM obtenus avec des disques de différentes fréquences centrales et de différents diamètres. Puisque  $\sin \theta = 1, 2 \lambda / D$ , les disques les plus larges ( $D$  important) présentent les divergences les plus faibles ( $\theta$  petit). C'est pourquoi ce sont également eux qui présentent expérimentalement les hystérésis les plus faibles dans l'eau.

### 2.3. CORRECTION DES DÉPHASAGES ENTRE TOFM ET PRESSION BASSE-FRÉQUENCE

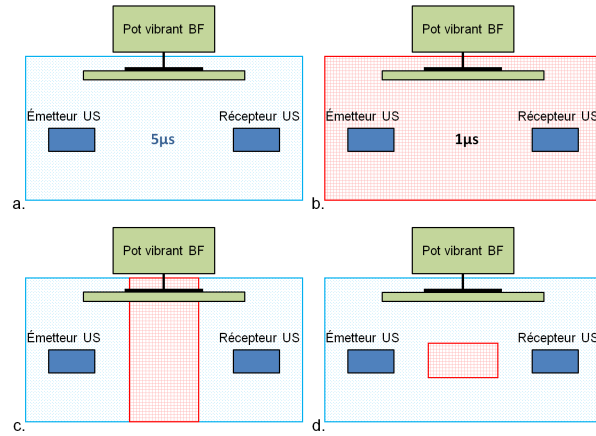


FIGURE 2.24 – Schéma du dispositif expérimental en faisant varier le milieu environnant par de l'eau (.) ou de l'huile (■), tel que : a. le réservoir est rempli d'eau, b. le réservoir est rempli d'huile, c. la moitié du chemin ultrasonore contient de l'huile et d. seulement la cuve de test contient de l'huile.

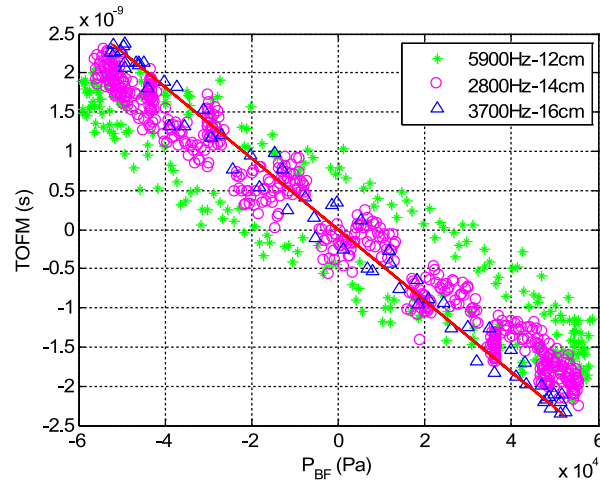


FIGURE 2.25 – Diagrammes instantanés du TOFM dans l'eau en utilisant différents disques basse-fréquence :  $\varnothing = 16$  cm et  $F_{\text{centrale}} = 3700$  Hz ( $\Delta$ ), et deux disques testés par Hélène Moreschi de  $\varnothing = 14$  cm et  $F_{\text{centrale}} = 2800$  Hz ( $\circ$ ), et  $\varnothing = 12$  cm avec  $F_{\text{centrale}} = 5900$  Hz ( $*$ ). Le recalage sur la pression basse-fréquence est fait en repérant le maximum d'amplitude de l'impulsion ultrasonore pour chaque essai (cf. figure 2.20).

### 2.3.4 Bilan de la correction appliquée

Pour résumer, la première correction des sources de déphasage consiste à repérer le début du signal de l'impulsion ultrasonore pour la recaler sur la pression basse-fréquence, induisant alors une avance supplémentaire du TOFM de  $2,5 \mu s$  (cf. paragraphe 2.3.1). Nous avons décidé de corriger l'avance du TOFM sur la pression basse-fréquence de  $1 + 5 \mu s$ , correspondant aux déphasages dûs :

1. à la diffraction, propre à la mesure de la pression basse-fréquence (cf. paragraphe 2.3.2),
2. à la convection, liée à l'interaction non linéaire entre onde sonde et onde basse-fréquence<sup>8</sup> (cf. paragraphe 2.3.3).

En revanche, aucune correction n'a été apportée aux variations d'amplitude de pression. Le coefficient correcteur  $R_{\text{radial}}$  associé au phénomène de diffraction (cf. figure 2.22) induit une diminution de la valeur de pression  $\Delta P$ , et donc une augmentation du paramètre  $B/A$ . Or, à cause de la convection, nous pensons qu'il existe une augmentation de la valeur de  $\Delta P$  qui aurait quant à elle tendance à diminuer  $B/A$ . Une accumulation de corrections dépendantes du milieu de propagation ne nous semble pas appropriée, nous avons alors choisi de garder la valeur de pression mesurée et rapportée au centre acoustique ( $R_{cc}$ ).

## 2.4 Modules et non-linéarités viscoélastiques

Les paramètres acoustiques - *vitesse* et *atténuation* - associés aux grandeurs - *temps de vol* et *amplitude* - de l'onde sonde ultrasonore sont reliés respectivement à l'élasticité et la viscosité, dans notre cas de volume, du milieu de propagation. Les variations de ces paramètres acoustiques - *modulations du temps de vol* et *modulations de l'amplitude* - conduisent aux variations des modules élastiques et visqueux. On parle alors de "non-linéarités" élastiques et dissipatives, puisqu'il ne s'agit plus des modules linéaires, mais de leurs *variations*.

Après avoir exprimé les modules viscoélastiques linéaires de volume, nous montrerons comment les variations de ces derniers en réponse à une sollicitation externe peuvent être simplement reliées aux paramètres TOFM et RAM. Dans le chapitre suivant, nous décrirons une approche de modélisation plus complète utilisant un formalisme complexe.

### 2.4.1 Expression classique des modules longitudinaux élastiques et visqueux

La propagation d'une onde acoustique longitudinale plane dans un milieu élastique, homogène et isotrope, est gouvernée en 1D par  $M$  le module effectif longitudinal ou module de compression :  $M = K + (4/3)G$ , avec  $K$  le module d'élasticité isostatique ou module de volume (*bulk modulus*) et  $G$  le module de cisaillement (*shear modulus*), tel que :

$$M = \rho c^2 \quad (2.4)$$

---

8. Les simulations k-wave calculent directement la pression basse-fréquence exacte vue par chaque impulsion sur le chemin ultrasonore, et ne prennent pas en compte la réalité expérimentale d'une mesure ponctuelle de la pression entre le centre et le côté. Il est donc nécessaire d'ajouter le déphasage dû à la seule diffraction basse-fréquence entre le centre et le côté.

## 2.4. MODULES ET NON-LINÉARITÉS VISCOÉLASTIQUES

avec  $\rho$  la densité du milieu et  $c$  la vitesse de propagation de l'onde longitudinale<sup>9</sup>. L'équation différentielle gouvernant cette propagation est donnée par :

$$\rho \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} = M \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

avec  $X$  le déplacement d'un point du milieu.

Si maintenant on suppose que l'onde se propage dans un milieu plus réaliste présentant des pertes par absorption visqueuse, il faut considérer l'équation d'onde 2.5 en complexe. Si le milieu présente ainsi une atténuation longitudinale  $\alpha$  (népers/m) due à ces pertes visqueuses, la solution d'onde est de la forme :  $X = X_0 \exp \{i\omega t - (\alpha + i\omega/c)x\}$  [83] avec  $\omega$  la pulsation. La résolution de l'équation 2.5 à coefficients complexes avec cette solution d'onde permet d'obtenir la relation suivante :

$$\rho (i\omega)^2 X = M (\alpha + i\omega/c)^2 X, \quad (2.6)$$

qui conduit à une expression complexe du module longitudinal  $M = M' + iM''$  comme la somme d'une partie réelle  $M'$  et d'une partie imaginaire  $M''$  [44, 83].

On peut alors expliciter le module dans l'équation 2.6 de la manière suivante :

$$M' + iM'' = \frac{\rho c^2 \left[1 - \left(\frac{\alpha c}{\omega}\right)^2\right]}{\left[1 + \left(\frac{\alpha c}{\omega}\right)^2\right]^2} + i \frac{2\rho c^2 \left(\frac{\alpha c}{\omega}\right)}{\left[1 + \left(\frac{\alpha c}{\omega}\right)^2\right]^2} \quad (2.7)$$

Le coefficient d'atténuation dans l'eau est de l'ordre de 0,25 dB/m à 1 MHz [78], soit 0,03 népers/m. Dans une huile de silicone, nous mesurons un coefficient d'atténuation à 7,5 népers/m à 1 MHz. Pour ces milieux<sup>10</sup>, on a alors  $(\alpha c/\omega)^2$  très petit devant 1. Dans ce cas, l'équation 2.7 se simplifie de la façon suivante :

$$M' \simeq \rho c^2, \quad M'' \simeq \frac{2\rho \alpha c^3}{\omega}. \quad (2.8)$$

Le module longitudinal élastique  $M'$  retrouve la formulation des milieux sans perte, c'est-à-dire lié à la vitesse de propagation de l'onde longitudinale. Le module longitudinal visqueux  $M''$  reste affecté par  $(\alpha c/\omega)$  lié à l'atténuation de l'onde dans le milieu, mais également par la vitesse.

Enfin, notons que le formalisme complexe du module longitudinal peut également être appliqué à la vitesse de propagation  $c$ . La formule 2.4, écrite pour un module  $M$  complexe, induit alors une vitesse complexe :  $c = c' + ic''$  [84].

### 2.4.2 Mesure des non-linéarités élastiques : lien entre TOFM et $\Delta M'$

Nous allons nous intéresser à présent aux variations du module élastique longitudinal  $M'$ , et les expliciter en fonction des variations du temps de vol.

9. La propagation d'une onde de cisaillement est gouvernée par le module de cisaillement  $G$ , tel que :  $G = \rho c_T^2$  avec  $c_T$  la vitesse de propagation de l'onde transverse.

10. Dans l'eau,  $(\alpha c/\omega)^2 \approx 5,0 \times 10^{-11}$  ; et dans l'huile de silicone,  $(\alpha c/\omega)^2 \approx 1,5 \times 10^{-6}$ .

### 2.4.2.1 Lien entre vitesse et TOFM

Les variations de temps de vol,  $\Delta TOF = TOF - TOF_0$  ou TOFM mesurées par la méthode DAET sont bien évidemment liées aux variations (ou accroissements) de vitesse de phase en différentiant l'équation 2.1 ( $c = L/TOF$ ) :

$$\frac{\Delta c}{c_0} = \frac{\Delta L}{L_0} - \frac{\Delta TOF}{TOF_0}. \quad (2.9)$$

L'indice 0 repère l'état de référence, sans contrainte basse-fréquence. La distance  $L$  étant fixée par la distance entre transducteurs et/ou la largeur de la cuve de test en PMMA, les variations du chemin de propagation  $\Delta L$  sont négligées :

$$\Delta c \simeq \frac{-c_0^2}{L_0} \times \Delta TOF \iff \Delta TOF \simeq \frac{-L_0}{c_0^2} \times \Delta c. \quad (2.10)$$

Comme le montre l'équation 2.10, TOFM et  $\Delta c$  sont de signe opposé. Ainsi, on peut distinguer les 2 situations suivantes :

- un TOFM positif (*i.e.* une augmentation du temps de vol) traduit une diminution de la vitesse dans l'échantillon ( $\Delta c < 0$ ),
- inversement, un TOFM négatif traduit une augmentation de la vitesse dans l'échantillon ( $\Delta c > 0$ ).

### 2.4.2.2 Lien entre vitesse et module élastique

Comme évoqué précédemment, vitesse et module longitudinal élastique sont reliés par l'équation 2.8 ( $M' = \rho c^2$ ). Puisque la méthode DAET mesure des variations de vitesse (ou des variations de temps de vol, TOFM) liées à une variation de la pression<sup>11</sup> du milieu, il est intéressant d'estimer les petites perturbations de ces grandeurs en différentiant l'équation 2.8 :

$$\frac{\Delta M'}{M'_0} = \frac{\Delta \rho}{\rho_0} + \frac{2\Delta c}{c_0} \Rightarrow \Delta c = \frac{1}{2\rho_0 c_0} \Delta M' - \frac{c_0}{2\rho_0} \Delta \rho \quad (2.11)$$

Les variations de masse volumique  $\Delta \rho$  peuvent être négligées devant les variations du module  $\Delta M'$ . Bien que cette approximation soit tout à fait justifiable dans les matériaux micro-inhomogènes, elle est toutefois plus discutable dans des milieux homogènes. Par exemple, Stobbe [85] a estimé des variations relatives de masse volumique à  $1,6 \times 10^{-3}$  dans un échantillon d'aluminium, seulement trois fois plus petites que ses variations relatives de module élastique à  $4,3 \times 10^{-3}$  sous contrainte statique de 350 MPa (certes  $10^4$  fois supérieure à la pression atteinte lors d'une expérience DAET). Même dans le cas d'une mesure DAET dans l'eau, où les variations de  $\Delta \rho$  sont du même ordre de grandeur que les variations de  $\Delta M'$ , nous gardons cette approximation.

---

11. La variation de la pression exercée sur le milieu induit une variation de sa compressibilité  $\chi = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$ . Le coefficient de compressibilité est l'inverse du module de compressibilité ou élasticité isostatique K.

### 2.4.2.3 Lien entre module élastique et TOFM

Finalement, les variations du temps de vol, TOFM, peuvent être reliées de manière classique aux variations de module longitudinal grâce aux équations 2.10 et 2.11 :

$$TOFM \simeq -\frac{L_0}{2\rho_0 c_0^3} \Delta M' + \frac{L_0}{2\rho_0 c_0} \Delta \rho \quad (2.12)$$

Mesurer le TOFM revient à mesurer les variations du module longitudinal élastique. Ainsi, un TOFM positif traduit généralement une diminution du module longitudinal élastique, ce qui correspond à un *softening* ou ramollissement du milieu. Dans ce manuscrit, nous maintenons l'expression du TOFM plutôt que  $\Delta M'$  sur les diagrammes instantanés pour rester au plus près des données brutes.

### 2.4.2.4 Paramètre de non-linéarité élastique

En acoustique non linéaire, la dépendance en pression de la vitesse de propagation d'une onde dans un milieu est quantifiée par le paramètre B/A de non-linéarité élastique défini par Beyer [86, 87] dans les fluides, tel que :

$$\frac{B}{A} = 2\rho_0 c_0 \left( \frac{\partial c}{\partial P} \right)_{S, \rho=\rho_0}. \quad (2.13)$$

Ce paramètre B/A correspond à la non-linéarité élastique classique et est relié au coefficient de non-linéarité  $\beta$  défini dans les solides par :

$$\beta = 1 + \frac{B}{2A} \quad (2.14)$$

Dans l'eau, la valeur théorique attendue de B/A vaut 5 [87], et donc :  $\beta=3,5$  à 20°C.

En utilisant l'équation 2.10, le paramètre B/A peut être exprimé en fonction des grandeurs mesurées par la méthode DAET :

$$\frac{B}{A} = -\frac{2\rho_0 c_0^3}{L} \left( \frac{\partial TOF}{\partial P} \right)_{S, \rho=\rho_0} \simeq -\frac{2\rho_0 c_0^3}{L} \frac{TOFM}{\Delta P} \quad (2.15)$$

Expérimentalement, le paramètre B/A est calculé à partir de la **pente des diagrammes instantanés** du TOFM en fonction de l'amplitude de pression basse-fréquence, donnant ainsi une première information quantitative des variations du module longitudinal  $M'$ . En appliquant la formule 2.15 sur le diagramme instantané obtenu dans l'eau (cf. figure 2.18 page 56), nous trouvons une valeur du paramètre acoustique non linéaire de 5,0 à 5,1 pour des températures entre 21 et 25°C. Cette valeur est en accord avec la droite théorique associée à B/A= 5 [87], représentée en rouge sur ce diagramme.

Cette faible valeur de B/A est typique d'un matériau homogène présentant de faibles non-linéarités élastiques, *i.e.* inférieures à 20. Dans des milieux plus complexes, le TOFM peut présenter des asymétries entre les phases de pression positive et négative et des hystérésis peuvent apparaître. C'est alors une signature de comportement fortement non linéaire.

### 2.4.3 Mesure des non-linéarités dissipatives : lien entre RAM et $\Delta M''$

Nous allons expliciter à présent comment les variations relatives d'amplitude de l'onde sonde ultrasonore permettent de quantifier les variations du module visqueux longitudinal.

#### 2.4.3.1 Lien entre RAM et atténuation

Dans un fluide parfait, les ondes acoustiques se propagent sans atténuation. Dans un fluide réel, plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine d'une dissipation de l'énergie acoustique, tels que :

- l'absorption, c'est-à-dire la dégradation de l'énergie mécanique des ultrasons en chaleur due à la viscosité et relaxation dans le milieu,
- la diffusion, c'est-à-dire la réémission des ultrasons dans toutes les directions par des hétérogénéités contenues dans le milieu de taille inférieure à la longueur d'onde des ultrasons,
- la réflexion en présence d'interfaces.

L'amplitude de chaque impulsion dans le milieu  $Ampl_i$  est donnée par :  $Ampl_i = A \exp \{-\alpha_i L\}$  avec  $A$  une constante correspondant à la fonction de transfert électroacoustique et aux coefficients de transmission transducteur/eau,  $\alpha_i$  le coefficient d'atténuation du milieu pour une impulsion  $i$  et  $L$  la distance de propagation. En particulier, pour l'impulsion de référence non perturbée par la pression basse-fréquence, on a :  $Ampl_0 = A \exp \{-\alpha_0 L\}$ , avec  $\alpha_0$  le coefficient d'atténuation de l'impulsion de référence.

En utilisant ces écritures, la modulation relative d'amplitude d'une impulsion  $RAM = 100 \times [Ampl_i - Ampl_0] / Ampl_0$ , peut être réécrite comme :

$$RAM = \frac{A \exp \{-\alpha_i L\} - A \exp \{-\alpha_0 L\}}{A \exp \{-\alpha_0 L\}} \quad (2.16)$$

$$RAM = \frac{\exp \{-\alpha_i L\}}{\exp \{-\alpha_0 L\}} - 1 \quad (2.17)$$

$$\ln(1 + RAM) = (-\alpha_i + \alpha_0)L \quad (2.18)$$

Finalement, les variations d'atténuation sont définies telles que :

$$\Delta\alpha = \alpha_i - \alpha_0 = -\frac{\ln(1 + RAM)}{L} \quad (2.19)$$

D'après l'équation 2.19,  $\Delta\alpha$  et RAM (variations relatives de  $Ampl_i$ ) sont donc de signe opposé. Ainsi, on peut distinguer les deux situations suivantes :

- une RAM positive ( $Ampl_i > Ampl_0$ ) traduit une "**transparence**" du milieu par rapport à l'état de référence, et donc une atténuation plus faible ( $\Delta\alpha < 0$ ),
- inversement, une RAM négative ( $Ampl_i < Ampl_0$ ) traduit une "**absorption**" du milieu par rapport à l'état de référence, et donc une augmentation de l'atténuation de l'onde ( $\Delta\alpha > 0$ ).

### 2.4.3.2 Lien entre module et atténuation : interdépendance entre RAM et TOFM

Le module longitudinal visqueux simplifié  $M'' = 2\rho\alpha c^3/\omega$  (cf. équation 2.8) peut être différencié comme suit :

$$\frac{\Delta M''}{M_0''} = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} + \frac{\Delta\alpha}{\alpha_0} + 3\frac{\Delta c}{c_0} - \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \quad (2.20)$$

$$\frac{\Delta M''}{M_0''} \simeq \frac{\Delta\alpha}{\alpha_0} + 3\frac{\Delta c}{c_0} \quad (2.21)$$

en négligeant les variations de  $\Delta\rho$  et  $\Delta\omega$ , par souci de simplification. En utilisant toujours la forme explicite de  $M''$ , l'équation précédente 2.21 est réécrite :

$$\Delta M'' = \frac{2\rho_0 c_0^3}{\omega_0} \Delta\alpha + \frac{6\rho_0 \alpha_0 c_0^2}{\omega_0} \Delta c \quad (2.22)$$

Nous explicitons les variations  $\Delta\alpha$  (cf. équation 2.19) et  $\Delta c$  (cf. équation 2.10) :

$$\Delta M'' = \frac{2\rho_0 c_0^3}{\omega_0} \left( -\frac{\ln(1 + RAM)}{L_0} \right) + \frac{6\rho_0 \alpha_0 c_0^2}{\omega_0} \left( \frac{-c_0^2}{L_0} TOFM \right) \quad (2.23)$$

$$\Delta M'' = -\frac{2\rho_0 c_0^3}{\omega_0 L_0} \cdot \ln(1 + RAM) - \frac{6\rho_0 \alpha_0 c_0^4}{\omega_0 L_0} \cdot TOFM \quad (2.24)$$

L'équation 2.24 montre alors que les variations du module longitudinal visqueux  $\Delta M''$  sont aussi bien liées à la RAM qu'au TOFM. Nous avons vu que la forme simplifiée du module longitudinal élastique  $M'$  (cf. équation 2.8) induit des variations  $\Delta M'$  qui ne dépendent que du TOFM (cf. équation 2.12). Cependant, en utilisant la version exacte de  $M'$  de l'équation 2.7, les variations  $\Delta M'$  seront aussi affectées de la RAM, montrant en réalité l'interdépendance entre les paramètres TOFM et RAM pour quantifier l'élasticité et la viscosité du milieu.

## 2.5 Conclusions

La méthode DAET est basée sur l'interaction d'une onde sonde constituée d'impulsions ultrasonores et d'une onde pompe basse-fréquence générant des cycles successifs de compression et dilatation. Le dispositif expérimental ainsi que les caractéristiques techniques et physiques de ces deux ondes ont été présentés. Nous avons montré que la présence d'une petite cuve de test pour contenir l'échantillon à tester n'influe que très faiblement sur la mesure DAET.

La vitesse et l'atténuation des impulsions ultrasonores varient sous l'effet des différents états de contrainte appliquée par l'onde basse-fréquence, permettant de mesurer deux grandeurs : les modulations du temps de vol (TOFM) et les modulations de l'amplitude (RAM) des impulsions. Ces grandeurs sont représentées en fonction de la pression basse-fréquence sur des diagrammes instantanés d'acousto-élasticité, similaires à une courbe de Lissajous.

## 2.5. CONCLUSIONS

---

TOFM et RAM permettent de remonter aux mesures des non-linéarités élastiques et dissipatives, autrement dit à la mesure des variations des modules longitudinaux élastiques et visqueux.

La méthode a été appliquée au cas de l'eau, mettant en exergue la présence d'une avance du TOFM sur la pression basse-fréquence (hystérésis sur le diagramme instantané), due à des phénomènes de diffraction de l'onde basse-fréquence et de convection des impulsions ultrasonores par l'onde basse-fréquence. Ce déphasage a été corrigé, permettant à présent d'imputer tout futur déphasage entre TOFM et pression basse-fréquence à la présence de non-linéarités visqueuses/dissipatives dans le milieu.

## 2.5. CONCLUSIONS

---

## Chapitre 3

# Estimation de paramètres viscoélastiques non linéaires adaptés à la méthode DAET

### Sommaire

---

|                                                                                         |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3.1 État de l'art de l'élasticité non linéaire</b>                                   | <b>72</b> |
| 3.1.1 Équation décrivant la non-linéarité classique                                     | 72        |
| 3.1.2 Comportement hystérétique                                                         | 74        |
| 3.1.3 Quelques études utilisant la méthode DAET                                         | 75        |
| <b>3.2 Modèle analytique de viscoélasticité non linéaire</b>                            | <b>75</b> |
| 3.2.1 Élasticité non linéaire                                                           | 76        |
| 3.2.2 Prise en compte d'une viscosité non linéaire                                      | 78        |
| 3.2.3 Lien entre le modèle et l'expérience DAET                                         | 78        |
| <b>3.3 Modèle numérique et traitement du signal</b>                                     | <b>80</b> |
| 3.3.1 Schéma général                                                                    | 81        |
| 3.3.2 Suréchantillonnage des signaux                                                    | 81        |
| 3.3.3 Synchronisation des phases du TOFM expérimental et de la pression théorique $P_0$ | 84        |
| 3.3.4 Lecture des harmoniques                                                           | 85        |
| 3.3.5 Ajout de l'offset                                                                 | 87        |
| <b>3.4 Conclusions</b>                                                                  | <b>88</b> |

---

### 3.1. ÉTAT DE L'ART DE L'ÉLASTICITÉ NON LINÉAIRE

---

Dans l'eau, la droite obtenue entre le TOFM et la pression BF sur le diagramme instantané (cf. figure 3.1) est typique d'un matériau homogène présentant de faibles non-linéarités (paramètre  $B/A < 20$ ). Dans des milieux plus complexes, le TOFM peut présenter des asymétries entre les phases de pressions positive et négative, ou des hystérésis plus ou moins complexes entre les phases de pressions croissante et décroissante. Ce sont des signatures de comportements fortement non linéaires, que le paramètre  $B/A$  seul ne suffit plus à décrire. L'identification de paramètres pertinents requiert le développement d'un modèle approprié. Notre but est de développer un modèle analytique capable de décrire l'ensemble des comportements expérimentaux DAET en identifiant des paramètres caractéristiques.

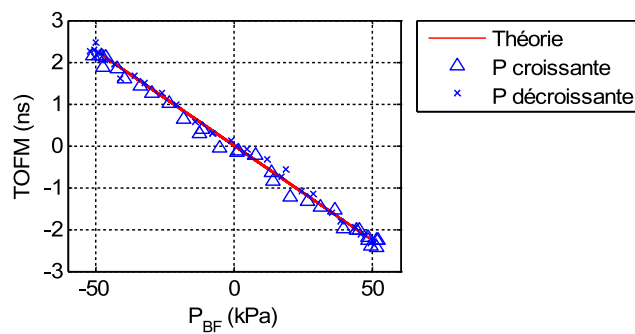


FIGURE 3.1 – Diagramme instantané du TOFM dans l'eau sans cuve.

Nous proposons un nouveau modèle au croisement des disciplines de l'acoustique non linéaire et de la rhéologie [88, 89]. Cette approche est basée sur le développement polynomial des équations d'états décrivant le comportement élastique (Hooke) et visqueux (Newton) de la matière. L'écriture complexe du module longitudinal permet une sommation directe des contributions élastiques et visqueuses, respectivement parties réelles et imaginaires. Un développement polynomial du module longitudinal viscoélastique permettra d'aboutir à l'identification de paramètres complexes linéaires (ordre 0) et non linéaires (ordres 1 et supérieurs). Finalement, nous présenterons quelques éléments de traitement du signal que nous avons mis en oeuvre, illustrés sur de vraies expérimentations.

## 3.1 État de l'art de l'élasticité non linéaire

Avant toute chose, nous proposons un bref état de l'art présentant les modèles existants en élasticité non linéaire. Ces modèles incluent généralement une contribution de non-linéarité élastique issue de la relation non linéaire entre contrainte et déformation et menant au coefficient de non-linéarité  $\beta$ , associée à une contribution explicitant le comportement hystérétique (ou dissipatif).

### 3.1.1 Équation décrivant la non-linéarité classique

Nous allons brièvement exposer les équations fondamentales dont sont issus les coefficients de non-linéarité. Une revue plus complète pourra être trouvée dans l'article de Thurston et Shapiro [90], celui de Cantrell [91], la thèse de X. Jacob [51] ou le livre d'Hamilton et Blackstock [92], pour ne citer qu'eux.

### 3.1. ÉTAT DE L'ART DE L'ÉLASTICITÉ NON LINÉAIRE

#### 3.1.1.1 Équation de mouvement dans les solides

Issue du développement de l'énergie élastique [90, 93], l'équation générale du mouvement dans un solide anisotrope est :

$$\rho_0 \ddot{u}_i = \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_m} \left[ c_{ijkm} + M_{ijkmpq} \frac{\partial u_p}{\partial x_q} + M_{ijkmpqrs} \frac{\partial u_p}{\partial x_q} \frac{\partial u_r}{\partial x_s} + \dots \right] \quad (3.1)$$

avec :

$$M_{ijkmpq} = c_{ijkmpq} + c_{ijmq} \delta_{kp} + c_{jmq} \delta_{ik} + c_{jkmq} \delta_{ip}, \quad (3.2)$$

$$M_{ijkmpqrs} = \frac{1}{2} c_{ijkmpqrs} + c_{jkmqrs} \delta_{ip} + c_{ijmqrs} \delta_{kp} + \frac{1}{2} c_{ijkmqs} \delta_{pr} \quad (3.3)$$

$$+ \frac{1}{2} c_{jmqrs} \delta_{ik} + c_{jqms} \delta_{kp} \delta_{ir} + \frac{1}{2} c_{jmqrs} \delta_{pr} \delta_{ik}. \quad (3.4)$$

Dans le cas particulier d'une onde longitudinale dans un solide isotrope, l'équation 3.1 devient sous forme 1D :

$$\rho_0 \ddot{u} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \left[ M_2 + M_3 \frac{\partial u}{\partial x} + M_4 \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.5)$$

avec  $M_2$  une combinaison linéaire des coefficients du second ordre,  $M_3$  une combinaison linéaire des coefficients de second et troisième ordre, et  $M_4$  une combinaison linéaire des coefficients de second, troisième et quatrième ordre [90]. En définissant  $N$  le vecteur unité dans la direction du mouvement 1D considéré, on note :

$$\begin{aligned} M_2 &= c_{ijkm} N_i N_j N_k N_m, \\ M_3 &= M_{ijkmpq} N_i N_j N_k N_m N_p N_q, \\ M_4 &= M_{ijkmpqrs} N_i N_j N_k N_m N_p N_q N_r N_s. \end{aligned}$$

Une des difficultés principales réside certainement dans la grande diversité des jeux de constantes élastiques utilisés par différents auteurs. L'équation du mouvement 3.5 de Thurston est en fait équivalente à celle de Gol'dberg [94] ou d'autres auteurs [92] qui introduisent des coefficients de non-linéarité  $\beta, \gamma$ . En fonction de ces coefficients, l'équation du mouvement devient :

$$\ddot{u} = c_L^2 \left( 1 - 2\beta \frac{\partial u}{\partial x} \right) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (3.6)$$

Notons que la non-linéarité élastique peut également être obtenue par un développement en série de la loi de Hooke. Dans ce cas, les coefficients  $\beta, \delta, \dots$  sont introduits dans un développement de Taylor de la contrainte en fonction de la déformation [95, 96, 97].

#### 3.1.1.2 Équation d'état dans les fluides

Beyer [86] décrit la non-linéarité élastique par l'équation d'état du fluide en introduisant les paramètres non linéaires  $B/A, C/A, \dots$  dans le développement en série de Taylor de la pression  $P$  en fonction des variations de densité  $s$ , tel que :

$$P = P_0 + As + \frac{B}{2!} s^2 + \frac{C}{3!} s^3 + \frac{D}{4!} s^4 + \dots \quad (3.7)$$

avec :

$$\begin{aligned} s &= \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}, \\ A &= \rho_0 \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{S, \rho=\rho_0}, \\ B &= \rho_0^2 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_{S, \rho=\rho_0}, \\ C &= \rho_0^3 \left( \frac{\partial^3 P}{\partial \rho^3} \right)_{S, \rho=\rho_0}. \end{aligned}$$

Nous reviendrons plus en détail sur l'équation 3.7 dans la partie suivante. L'équation du mouvement, obtenue en formalisme fluide en 1D sans dissipation, s'écrit alors :

$$\rho_0 \ddot{u} = \frac{A}{\rho_0} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \left[ 1 - \left( 2 + \frac{B}{A} \right) \frac{\partial u}{\partial x} + \left( 3 + \frac{3B}{A} + \frac{C}{2A} \right) \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.8)$$

#### 3.1.1.3 Équivalence entre les formalismes fluide et solide

L'acoustique non linéaire dans les fluides adopte souvent un formalisme eulérien, associé aux variables densité et pression. Dans les solides, les variables contrainte et déformation sont préférées, en formalisme lagrangien. Néanmoins, des analogies sont souvent faites entre la propagation d'une onde acoustique dans un fluide et dans un solide [91, 98]. L'équivalence entre les différentes équations du mouvement 3.5, 3.6 et 3.8 permet de définir par exemple les relations suivantes :

$$M_2 = A = \rho_0 c_L^2, \quad (3.9)$$

$$\frac{M_3}{M_2} = - \left( 2 + \frac{B}{A} \right) = -2\beta \quad (3.10)$$

$$\frac{M_4}{M_2} = 3 + \frac{3B}{A} + \frac{C}{2A} \quad (3.11)$$

$$(3.12)$$

#### 3.1.2 Comportement hystérétique

La prise en compte des phénomènes hystérétiques nécessite de compléter les précédents modèles d'élasticité non linéaire par une contribution hystérétique, généralement décrite dans le formalisme de l'espace de Preysach-Mayergoyz [99] (dans des alliages [100] et dans des roches [68, 101], par exemple).

Dans ce formalisme, le comportement élastique macroscopique est dû à un grand nombre d'éléments structuraux mésoscopiques, qui sont appelés des unités mésoscopiques hystérétiques (HMU, *hysteretic mesoscopic units*). Les HMUs sont distribuées dans l'espace et chaque HMU est considérée être dans l'un des deux états possibles : ouvert ou fermé [68, 101]. Une variante, le modèle Preysach-Arrhenius, prend en compte les transitions entre ces deux états, induites par des fluctuations thermiques [102].

### 3.2. MODÈLE ANALYTIQUE DE VISCOÉLASTICITÉ NON LINÉAIRE

---

Un paramètre hystérétique  $\alpha$  extrait de ce formalisme est alors souvent utilisé pour modéliser analytiquement les hystérésis [103] :

$$M = M_0 \left[ 1 + \beta\epsilon + \delta\epsilon^2 + \dots + \alpha (\epsilon_m + \text{sign}(\dot{\epsilon})\epsilon) \right], \quad (3.13)$$

avec  $\epsilon$  la déformation,  $\epsilon_m$  le maximum de déformation et  $\dot{\epsilon}$  le taux de déformation.

#### 3.1.3 Quelques études utilisant la méthode DAET

Récemment, quelques modèles ont été spécifiquement appliqués à la méthode DAET. Rivière *et al.* [104] ont développé une méthode de traitement des signaux afin de modéliser les signatures DAET à partir des valeurs lues sur les spectres de Fourier des signaux. Pour ce faire, une procédure de projection est utilisée, qui consiste à construire une base de fonctions orthonormées dans laquelle les signaux du TOFM (ou variations de vitesse) et de la pression basse-fréquence sont décomposés.

Gliozzi et Scalerandi [105] ont utilisé l'espace de Preisach-Mayergoyz afin de modéliser l'expérience DAET. Le modèle élastique proposé est un modèle multiéchelle : la relation contrainte/déformation macroscopique est le résultat d'un ensemble statistique défini au niveau microscopique (éléments discrets).

Favrie *et al* [106] ont proposé un modèle physique 1D pour modéliser le comportement d'une barre excitée par des vibrations longitudinales. Ce modèle permet de mettre en jeu des dynamiques dépendantes de différentes échelles de temps :

- une dynamique rapide à la fréquence de sollicitation basse-fréquence, gouvernée par l'élasticité non linéaire et une atténuation viscoélastique (modèle de Zener généralisé),
- et une dynamique lente gouvernée par l'évolution des défauts.

## 3.2 Modèle analytique de viscoélasticité non linéaire

Dans la section précédente, nous avons présenté quelques modèles existant en élasticité non linéaire, qui incluent la contribution de la relation non linéaire entre contrainte et déformation, associée à la contribution d'un comportement hystérétique (ou dissipatif).

Nous décrirons en deux étapes le modèle de viscoélasticité non linéaire que nous proposons. La première étape est basée sur un développement en série de Taylor du module longitudinal, et est liée à l'élasticité non linéaire décrite par de nombreux auteurs en adoptant un formalisme distinct dans les solides et les fluides. Nous avons choisi d'adopter un formalisme fluide plus approprié à nos applications. La seconde étape intégrera au modèle des effets non linéaires visqueux afin d'aboutir au développement d'un module viscoélastique à l'ordre 0 (linéaire) et aux ordres supérieurs (non linéaires).

### 3.2.1 Élasticité non linéaire

#### 3.2.1.1 Équation d'état du fluide

Dans notre approche, le formalisme de Beyer dédié aux fluides est utilisé afin d'établir un développement non linéaire du module longitudinal dans le domaine complexe. Beyer [86, 87] a défini l'équation d'état de fluides sous conditions isentropiques par un développement en série de Taylor de la pression  $P$  en fonction de la densité  $\rho$  :

$$P = P_0 + (\rho - \rho_0) \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{S, \rho=\rho_0} + \frac{(\rho - \rho_0)^2}{2!} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_{S, \rho=\rho_0} + \frac{(\rho - \rho_0)^3}{3!} \left( \frac{\partial^3 P}{\partial \rho^3} \right)_{S, \rho=\rho_0} + \dots \quad (3.14)$$

Avec l'introduction des paramètres suivants :

$$s = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}, A = \rho_0 \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{S, \rho=\rho_0}, B = \rho_0^2 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_{S, \rho=\rho_0}, C = \rho_0^3 \left( \frac{\partial^3 P}{\partial \rho^3} \right)_{S, \rho=\rho_0}, \quad (3.15)$$

l'équation 3.14 peut alors s'écrire en fonction de la variation relative de densité  $s$  :

$$P = P_0 + As + \frac{B}{2!} s^2 + \frac{C}{3!} s^3 + \dots \quad (3.16)$$

Par conservation de la masse, on a :  $s = (\rho - \rho_0)/\rho_0 = (V_0 - V)/V$ . La variation relative de densité  $s$  est donc liée à la déformation volumique  $\epsilon = (V - V_0)/V_0$  par une loi binomiale :

$$s = -\epsilon (1 + \epsilon)^{-1} = -\epsilon + \epsilon^2 - \epsilon^3 + \dots \quad (3.17)$$

Deux possibilités vont à présent être exploitées. La première consiste à développer le modèle en tronquant le développement de la loi binomiale 3.17 à l'ordre 1. La seconde consiste à développer le modèle sans approximation sur les différents ordres de la loi binomiale.

#### 3.2.1.2 Approximation de la loi binomiale à l'ordre 1

Nous considérons que les niveaux de déformation basse-fréquence  $\epsilon$  atteints au cours de l'expérience DAET sont très petits (de l'ordre de  $10^{-5}$  dans l'eau). Par conséquent  $V/V_0$  est proche de 1, et  $s = -(V - V_0)/V \simeq -(V - V_0)/V_0$ . La relation entre  $s$  et  $\epsilon$  de l'équation 3.17 se simplifie alors de la manière suivante :

$$s \simeq -\epsilon \quad (3.18)$$

En utilisant cette nouvelle variable dans l'équation d'état 3.16, la pression du fluide est à présent développée en puissance de  $\epsilon$ , similaire au développement non linéaire de la loi de Hooke :

$$P = P_0 - A\epsilon + \frac{B}{2!} \epsilon^2 - \frac{C}{3!} \epsilon^3 + \dots \quad (3.19)$$

L'équation 3.19 est ensuite dérivée par rapport à  $V$  :

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{1}{V_0} \left( -A + \frac{B}{1!} \epsilon - \frac{C}{2!} \epsilon^2 + \dots \right) \quad (3.20)$$

### 3.2. MODÈLE ANALYTIQUE DE VISCOÉLASTICITÉ NON LINÉAIRE

Les définitions du module longitudinal  $M = \rho c^2$  et de la vitesse du son dans les fluides sous conditions isentropiques :  $c^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S$  permettent d'obtenir :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial V}\right)_S = c^2 \cdot \left(\frac{-m}{V^2}\right) = -\frac{M}{V} \quad (3.21)$$

L'équation 3.20 peut finalement être réécrite en fonction du module longitudinal de l'équation 3.21, aboutissant ainsi à l'expression du module élastique longitudinal non linéaire<sup>1</sup> :

$$\boxed{M = A - B\epsilon + \frac{C}{2!}\epsilon^2 - \dots} \quad (3.22)$$

#### 3.2.1.3 Développement de la loi binomiale à l'ordre n

D'une manière plus générale, nous considérons à présent la loi binomiale à l'ordre maximal nécessaire ( $\epsilon^3$ , équation 3.17). En utilisant l'équation d'état 3.16, la pression du fluide devient :

$$P = P_0 - A\epsilon + \left(A + \frac{B}{2!}\right)\epsilon^2 - \left(A + B + \frac{C}{3!}\right)\epsilon^3 + \dots \quad (3.23)$$

L'équation 3.23 est ensuite dérivée par rapport à V :

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{1}{V_0} \left( -A + (2A + B)\epsilon - \left(3A + 3B + \frac{C}{2!}\right)\epsilon^2 + \dots \right) \quad (3.24)$$

L'équation 3.24 peut alors être réécrite en fonction du module longitudinal introduit dans l'équation 3.21, aboutissant ainsi à une nouvelle expression du module élastique longitudinal non linéaire :

$$M = \frac{V}{V_0} \left( A - (2A + B)\epsilon + \left(3A + 3B + \frac{C}{2!}\right)\epsilon^2 - \dots \right) \quad (3.25)$$

Puisque  $V/V_0 = 1 + \epsilon$ , l'équation 3.25 devient :

$$\boxed{M = A - (A + B)\epsilon + \left(A + 2B + \frac{C}{2!}\right)\epsilon^2 - \dots} \quad (3.26)$$

Dans les milieux hétérogènes présentant de fortes non-linéarités acoustiques, le paramètre  $B/A$  est généralement supérieur à 20 : par exemple 50 à 100 dans les milieux granulaires [60] et de l'ordre de  $10^3$  dans des solutions aqueuses de microbulles d'air encapsulées [61]. Dans ce type de milieux, nous pouvons négliger A devant B, et de même B devant C. L'équation 3.26 devient alors simplement l'équation 3.22. Toutefois, les milieux plus faiblement non linéaires vont être les plus sensibles à ces différences d'écriture. Les non-linéarités dites physiques (liées à une variation intrinsèque du module) peuvent notamment y être du même ordre de grandeur que les non-linéarités géométriques (variation du module causée par la déformation du matériau sous l'effet de la contrainte) [55].

---

1. en utilisant  $V \simeq V_0$

### 3.2.2 Prise en compte d'une viscosité non linéaire

Ce développement non linéaire purement élastique du module longitudinal n'est pas suffisant pour décrire certaines expériences DAET. Par exemple, la présence d'une hystérésis (de type boucle simple ou en forme de "8") sur certains diagrammes instantanés caractérise un déphasage entre le TOFM mesuré et la pression basse-fréquence appliquée, et est donc reliée à une dissipation visqueuse non linéaire. À l'instar de la rhéologie standard, nous allons à présent introduire les contributions visqueuses par des termes imaginaires, c'est-à-dire considérer des coefficients complexes dans le modèle élastique établi.

La forme linéaire du module longitudinal viscoélastique d'un milieu est  $M^* = M' + jM''$ , où  $M'$  et  $M''$  sont respectivement le module élastique et le module de perte [44, 83]. La pression sinusoïdale DAET est appliquée à amplitude constante, lorsque le disque résonant est en régime établi. Nous considérons alors la déformation sinusoïdale DAET en notation complexe :  $\epsilon = \epsilon_0 \exp(j\omega t)$ . Dans ce cas, le module longitudinal s'écrit :

$$M^* = M' + j\omega\eta \quad (3.27)$$

où  $\omega$  est la pulsation de la contrainte basse-fréquence et  $\eta$  la viscosité longitudinale [37]. Le formalisme complexe de l'équation 3.27 est appliqué pour les paramètres  $A^*$ ,  $B^*$ ,  $C^*$ , ... tels que :

$$A^* = A' + j\omega\eta_A, \quad B^* = B' + j\omega\eta_B, \quad C^* = C' + j\omega\eta_C, \dots \quad (3.28)$$

L'équation 3.22, introduisant précédemment des grandeurs élastiques, devient :

$$M^* = A^* - B^*\epsilon + C^*\frac{\epsilon^2}{2!} - \dots \quad (3.29)$$

$$M^* = (A' + j\omega\eta_A) - (B' + j\omega\eta_B)\epsilon + (C' + j\omega\eta_C)\frac{\epsilon^2}{2!} - \dots \quad (3.30)$$

Finalement, les variations du module longitudinal viscoélastique  $\Delta M^* = M^* - A^*$  sont définies par :

$$\boxed{\Delta M^* = -B^*\epsilon + C^*\frac{\epsilon^2}{2!} - \dots} \quad (3.31)$$

$$\Delta M^* = -(B' + j\omega\eta_B)\epsilon + (C' + j\omega\eta_C)\frac{\epsilon^2}{2!} - \dots \quad (3.32)$$

Les équations 3.31 et 3.32 décomposent les variations du module complexe longitudinal en des termes élastiques et visqueux aux ordres quadratiques ( $B^*$ ) et cubiques ( $C^*$ ).

### 3.2.3 Lien entre le modèle et l'expérience DAET

Pour ajuster le modèle analytique aux expériences DAET et être au plus près de la mesure brute, nous préférons implémenter une forme analytique du TOFM plutôt que  $\Delta M^*$ . En effectuant un calcul variationnel des relations  $c = L/TOF$  et  $M = \rho c^2$  quand la pression  $P$  varie, comme dans la partie 2.4.2, et sous l'hypothèse que les variations de

### 3.2. MODÈLE ANALYTIQUE DE VISCOÉLASTICITÉ NON LINÉAIRE

densité  $\Delta\rho$  et de longueur  $\Delta L$  sont négligeables devant les variations  $\Delta M$ , le TOFM peut être exprimé en notation complexe et en fonction des variations de  $M^*$  :

$$TOFM = -\frac{L}{2\rho_0 c_0^3} \Delta M^*, \quad (3.33)$$

induisant naturellement un TOFM complexe, que l'on notera sans  $*$ .

L'expérience DAET permet de mesurer le TOFM en fonction des variations de pression appliquée au milieu  $P_{BF}$ , tel que  $P_{BF}$  représente la surpression ou dépression hydrostatique appliquée autour de la pression ambiante ( $P - P_0$ ). La relation avec la déformation est exprimée comme suit :

$$P_{BF} = -A^* \epsilon = -(A' + j\omega\eta_A) \epsilon, \quad (3.34)$$

où  $\epsilon$  et  $P_{BF}$  sont considérées comme des grandeurs complexes.

Les variations  $\Delta M^*(\epsilon)$  de l'équation 3.31 sont réécrites en remplaçant  $\Delta M^*$  et  $\epsilon$  par les grandeurs mesurées  $TOFM$  (équation 3.33) et  $P_{BF}$  (équation 3.34) :

$$TOFM = -\frac{L}{2\rho_0 c_0^3} \left[ B^* \frac{P_{BF}}{A^*} + C^* \frac{P_{BF}^2}{2! A^{*2}} + \dots \right] \quad (3.35)$$

$$TOFM = -\frac{L}{2\rho_0 c_0^3} \left[ \frac{B' + jB''}{A' + jA''} P_{BF} + \frac{C' + jC''}{(A' + jA'')^2} \frac{P_{BF}^2}{2!} + \dots \right] \quad (3.36)$$

$$TOFM = -\frac{L}{2\rho_0 c_0^3} \left[ \left( \frac{A'B' + A''B''}{A'^2 + A''^2} + j \frac{A'B'' - B'A''}{A'^2 + A''^2} \right) P_{BF} + \left( \frac{(A'^2 - A''^2)C' + 2A'A''C''}{(A'^2 + A''^2)^2} + j \frac{(A'^2 - A''^2)C'' - 2A'A''C'}{(A'^2 + A''^2)^2} \right) \frac{P_{BF}^2}{2!} + \dots \right] \quad (3.37)$$

$$TOFM = -\frac{L}{2\rho_0 c_0^3} \left[ \left( \frac{A'B' + \omega^2 \eta_A \eta_B}{A'^2 + (\omega \eta_A)^2} + j \omega \frac{A'\eta_B - B'\eta_A}{A'^2 + (\omega \eta_A)^2} \right) P_{BF} + \left( \frac{(A'^2 - (\omega \eta_A)^2)C' + 2A'\omega^2 \eta_A \eta_C}{(A'^2 + (\omega \eta_A)^2)^2} + j \omega \frac{(A'^2 - (\omega \eta_A)^2)\eta_C - 2A'C'\eta_A}{(A'^2 + (\omega \eta_A)^2)^2} \right) \frac{P_{BF}^2}{2!} + \dots \right] \quad (3.38)$$

Comme explicité sur l'équation 3.38, le TOFM dépend de la viscosité longitudinale linéaire  $\eta_A$ , ce qui donne déjà au premier ordre une forme assez compliquée des paramètres non linéaire élastique  $\left( \frac{A'B' + \omega^2 \eta_A \eta_B}{A'^2 + (\omega \eta_A)^2} \right)$  et non linéaire visqueux  $\left( \omega \frac{A'\eta_B - B'\eta_A}{A'^2 + (\omega \eta_A)^2} \right)$ . Est-il alors absolument nécessaire d'écrire  $P_{BF} = -(A' + j\omega\eta_A) \epsilon$  dans l'équation 3.34 ? Autrement dit, quelle est la contribution de  $\omega\eta_A$  par rapport à  $A'$  ?

Dans ce but, nous avons estimé les valeurs de viscosité longitudinale dans différents milieux homogènes. Quelques exemples de viscosité longitudinale linéaire  $\eta_A = \alpha \rho c^3 / 2\pi^2 f^2$  calculée à partir de mesures d'atténuation  $\alpha$  sont donnés dans le tableau 3.1. La fréquence de l'onde pompe basse-fréquence étant typiquement de 3700 Hz, le module longitudinal

### 3.3. MODÈLE NUMÉRIQUE ET TRAITEMENT DU SIGNAL

| Produits              | Densité<br>$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> ) | Vitesse<br>$c$ (m/s) | Fréquence<br>$f$ (MHz) | Atténuation<br>$\alpha$ (dB/cm) | $\alpha/f^2$<br>(m <sup>-1</sup> .s <sup>2</sup> ) | $\eta_A$<br>(Pa.s) |
|-----------------------|----------------------------------------|----------------------|------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------|
| Eau [37]              | 997                                    | 1496                 | 100                    | 18,6                            | $2,14 \times 10^{-14}$                             | 0,004              |
| Acétone [37]          | 792                                    | 1166                 | 100                    | 25                              | $2,88 \times 10^{-14}$                             | 0,002              |
| Argon liquide [50]    | 1414                                   | 861                  | 42                     | 2,22                            | $1,45 \times 10^{-14}$                             | 0,001              |
| Gélatine liquide [47] | 1027                                   | 1590                 | 8                      | 0,09                            | $1,54 \times 10^{-14}$                             | 0,003              |
| Gélatine dure [47]    | 1027                                   | 1560                 | 8                      | 0,30                            | $5,38 \times 10^{-14}$                             | 0,011              |
| Glycérol [79]         | 1260                                   | 1903                 | 2,2                    | 4,34                            | $1,03 \times 10^{-11}$                             | 4,548              |
| Huile d'olive [79]    | 878                                    | 1596                 | 2,2                    | 0,70                            | $1,67 \times 10^{-12}$                             | 0,302              |
| Huile de ricin [37]   | 965                                    | 1490                 | 3                      | 4,14                            | $5,30 \times 10^{-12}$                             | 0,857              |
| Téflon [107]          | 2200                                   | 1400                 | 5                      | 37,3                            | $1,72 \times 10^{-11}$                             | 5,260              |
| Verre [107]           | 2650                                   | 5600                 | 10                     | 0,2                             | $2,00 \times 10^{-14}$                             | 0,472              |

TABLE 3.1 – Viscosité longitudinale  $\eta_A$  de différents milieux, calculée à partir des mesures d'atténuation  $\alpha$  à différentes fréquences  $f$  investiguées.

visqueux vaut  $A'' = \omega\eta_A = 1,2 \times 10^5$  Pa pour la viscosité maximale atteinte dans le téflon. Dans ce cas, le module longitudinal élastique  $A'$  (typiquement de l'ordre de  $10^9$  Pa, atteignant  $8 \times 10^{10}$  Pa dans le verre) est au moins  $8 \times 10^3$  fois supérieur au module visqueux. Nous pouvons donc négliger le terme visqueux linéaire devant le terme élastique linéaire.

La relation entre les grandeurs complexes  $P_{BF}$  et  $\epsilon$  de l'équation 3.34 se simplifie alors :

$$P_{BF} = -A'\epsilon \quad (3.39)$$

En réécrivant  $\Delta M^*$  et  $\epsilon$  à l'aide des équations 3.33 et 3.39 respectivement, l'équation 3.31 se simplifie sous la forme :

$$TOFM = -\frac{L}{2\rho_0 c_0^3} \left[ \left( \frac{B'}{A'} + j\omega \frac{\eta_B}{A'} \right) P_{BF} + \left( \frac{C'}{A'} + j\omega \frac{\eta_C}{A'} \right) \frac{P_{BF}^2}{2!A'} + \dots \right] \quad (3.40)$$

Pour faciliter la lecture, les symboles « ' » utilisés pour repérer les parties élastiques des modules vont être sous-entendus dans la suite du manuscrit :

$$TOFM = -\frac{L}{2\rho_0 c_0^3} \left[ \left( \frac{B}{A} + j\omega \frac{\eta_B}{A} \right) P_{BF} + \left( \frac{C}{A} + j\omega \frac{\eta_C}{A} \right) \frac{P_{BF}^2}{2!A} + \dots \right], \quad (3.41)$$

où  $P_{BF}$  représente la variation de pression appliquée au milieu,  $\omega$  est la pulsation de l'onde pompe,  $B/A$  représente le paramètre élastique quadratique,  $\omega\eta_B/A$  le paramètre visqueux quadratique,  $C/A$  représente le paramètre élastique cubique,  $\omega\eta_C/A$  le paramètre visqueux cubique...

### 3.3 Modèle numérique et traitement du signal

L'étude des signaux expérimentaux est faite sur le palier de pression basse-fréquence, donc en régime sinusoïdal établi (voir la partie 2.1.2). Envoyer une "consigne" en régime harmonique au milieu testé, présente l'avantage de permettre une analyse de la "réponse" du milieu en harmoniques. Tout signal est en effet décomposable en une série de fonctions

### 3.3. MODÈLE NUMÉRIQUE ET TRAITEMENT DU SIGNAL

sinusoïdales. L'analyse de Fourier est une technique bien appropriée pour analyser ces harmoniques et décrire correctement des phénomènes en acoustique non linéaire [90, 108] ou en rhéologie LAOS [109]. Dans notre modèle, les paramètres élastiques et visqueux sont obtenus à partir d'une analyse de la transformée de Fourier à la fois du signal TOFM et de la pression mesurée  $P_{BF}$ . Après un traitement des signaux que nous allons décrire, et en apportant un soin particulier aux phases et aux problématiques de repliement de spectre, les paramètres non linéaires élastiques et visqueux sont alors estimés.

#### 3.3.1 Schéma général

La première étape d'interprétation des expériences DAET consiste à calculer les transformées de Fourier rapides (FFT, *Fast Fourier Transform*) des signaux expérimentaux :  $P_{BF}$  et TOFM. La figure 3.2 schématise le diagramme des traitements des signaux réalisés.

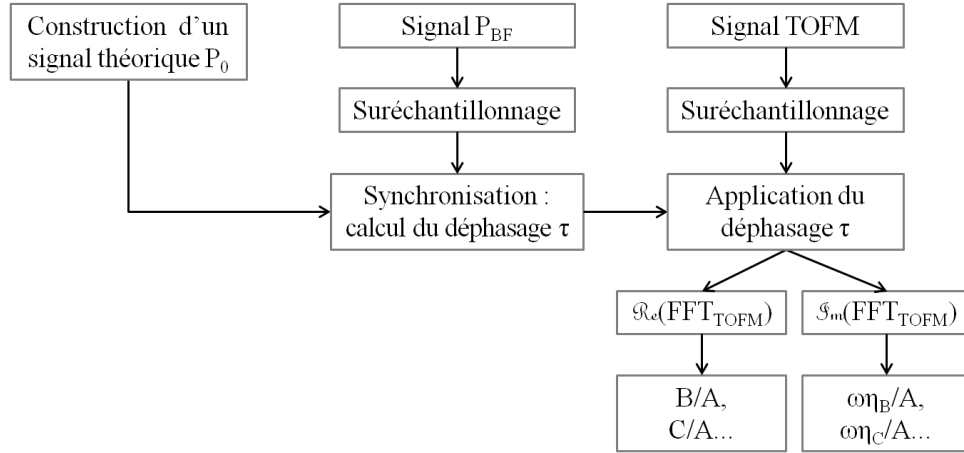


FIGURE 3.2 – Diagramme schématisant le traitement fait sur les signaux expérimentaux.

#### 3.3.2 Suréchantillonnage des signaux

##### 3.3.2.1 Problématique de repliement de spectres

Les signaux expérimentaux TOFM et  $P_{BF}$  sont sous-échantillonnés à la fréquence de tir des impulsions ultrasonores, comme expliqué dans la partie 2.1.4. La fréquence de tir est en général de 5 kHz (quelques mesures à 8 et 10 kHz, et de très rares à 25 kHz), ce qui représente une valeur proche de la fréquence centrale de l'onde basse-fréquence (3,7 kHz). Par conséquent, lorsque l'on calcule les FFTs complexes des signaux mesurés, un repliement de spectre (*aliasing*) est observé, comme illustré sur la figure 3.3. Cette figure présente les FFTs de la pression basse-fréquence et du TOFM dans un milieu complexe et triphasique (silice, eau, air), à savoir des billes creuses de silice de 16  $\mu m$  de diamètre saturées d'eau. Dans ce milieu complexe présentant de fortes non-linéarités acoustiques, près de 4 harmoniques pourraient être observées sur la FFT du TOFM (cf. figure 3.3 (en

### 3.3. MODÈLE NUMÉRIQUE ET TRAITEMENT DU SIGNAL

bas)). L'enjeu est d'identifier les pics à conserver, et éliminer les répliques et les *alias*<sup>2</sup>. Pour l'ensemble des traitements des signaux qui sont nécessaires ensuite (mesure de déphasage, rephasage de signaux...), il faut reconstruire une FFT correctement "dépliée", et ainsi rééchantillonner de façon appropriée nos signaux de mesures TOFM et  $P_{BF}$ .

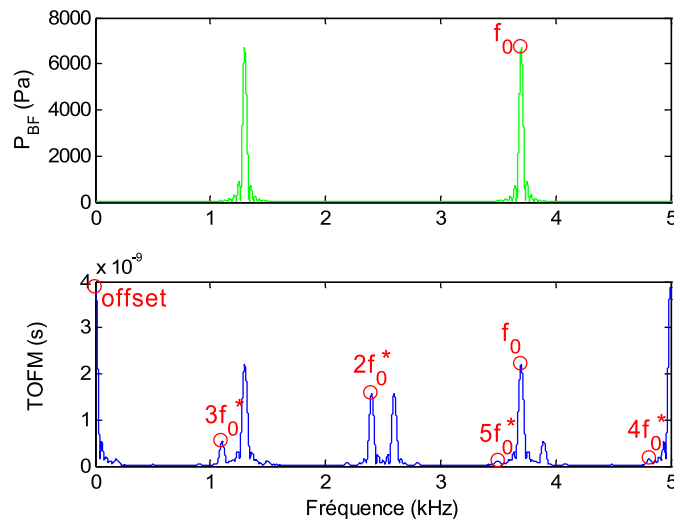


FIGURE 3.3 – Spectres de la pression basse-fréquence (en haut) et du TOFM (en bas) dans des billes creuses de silice ( $\phi = 16 \mu m$ ) saturées d'eau. La fréquence de tir des impulsions conditionnant l'échantillonnage des signaux est de 5 kHz. En rouge sont précisées les fréquences des pics attendus ou de leur alias (\*).

#### 3.3.2.2 Suréchantillonnage des signaux

La technique de suréchantillonnage que nous avons établie a lieu en deux temps :

- réplification des signaux dans le domaine fréquentiel (dépliage de spectre),
- application d'un filtre antirepliement qui supprime du spectre déplié les pics non-nécessaires (répliques de  $f_0$ ,  $2f_0$ ... et *alias* des répliques), puis sélectionne les pics attendus à  $f_0$ ,  $2f_0$ ... et leur *alias* dans le spectre totalement déplié.

La figure 3.4 illustre la procédure de suréchantillonnage des signaux dans les billes creuses. Pour pouvoir lire la 4<sup>ème</sup> harmonique ( $5f_0$ ), il a fallu réaliser 8 réplifications du spectre initial. Le choix du nombre de réplification est déterminé par la double condition :

- d'être en mesure de lire correctement la  $n^{\text{ième}}$  harmonique nécessaire,
- de compter environ 10 points par période basse-fréquence.

La largeur des filtres, représentée en pointillé sur la figure, doit être judicieusement choisie afin de lire l'énergie de chaque harmonique attendue sans lire celle des répliques voisines.

Dans le domaine temporel, les signaux suréchantillonnés obtenus sont représentés dans leur totalité sur la figure 3.5. Un agrandissement sur le palier de pression basse-fréquence

2. Soit un signal de fréquence  $fi$  tel que  $Fe/2 < fi < Fe$ , le pic observé à  $Fe-fi$  sur le spectre fréquentiel est un alias de celui à  $fi$ .

### 3.3. MODÈLE NUMÉRIQUE ET TRAITEMENT DU SIGNAL

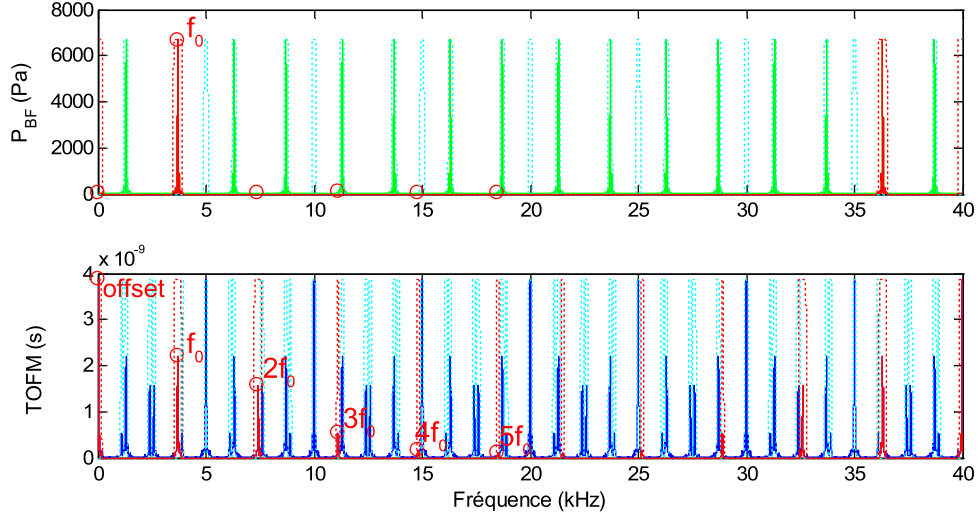


FIGURE 3.4 – Filtrage des spectres de la pression basse-fréquence (en haut) et du TOFM (en bas) dans des billes creuses de silice ( $\phi = 16 \mu m$ ). Les filtres qui suppriment les pics parasites sont représentés en cyan (---) et ceux qui sélectionnent les pics attendus à  $f_0$ ,  $2f_0$  sont représentés en rouge (---). Les cercles (o) repèrent le maximum d'énergie de la composante continue, de la fréquence fondamentale et des 4 harmoniques suivantes.

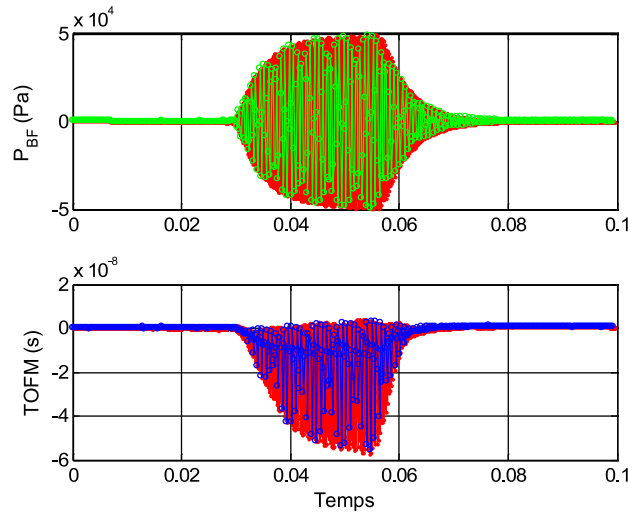


FIGURE 3.5 – Signaux temporels de la pression basse-fréquence (en vert) et du TOFM (en bleu) obtenus à  $5 kHz$  dans des billes creuses saturées d'eau. Les signaux suréchantillonnés sont représentés en rouge.

est visible sur la figure 3.6. Les signaux suréchantillonnés obtenus donnent des résultats tout à fait satisfaisants. Les signaux reconstruits de la pression basse-fréquence et du TOFM ressemblent fortement aux signaux obtenus expérimentalement en utilisant une fréquence de tir des impulsions plus élevée (25 kHz) (cf. figure 3.7). Le nombre initial de points par période (à peine plus de 1 point/période) a été significativement augmenté (au moins 10 points/période), permettant de reconnaître les caractérisations temporelles des harmoniques sur le TOFM notamment (cf. figure 3.6 en bas).

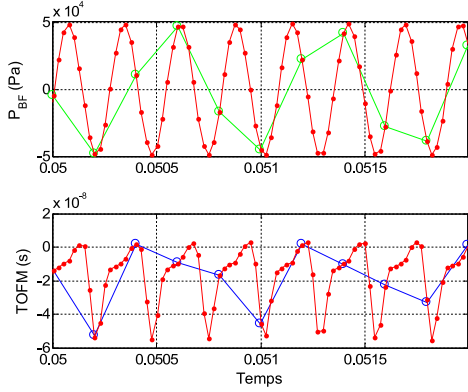


FIGURE 3.6 – Agrandissement des signaux temporels de la pression basse-fréquence (en vert) et du TOFM (en bleu) obtenus à 5 kHz dans des billes creuses saturées d’eau. Les signaux suréchantillonnés sont représentés en rouge.

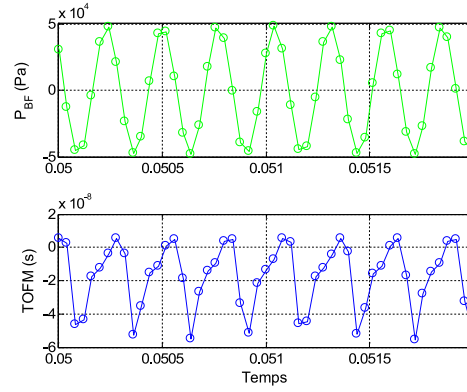


FIGURE 3.7 – Agrandissement des signaux temporels de la pression basse-fréquence (en vert) et du TOFM (en bleu) obtenus à 25 kHz dans des billes creuses saturées d’eau. Aucun suréchantillonnage n’est appliqué.

Finalement, la figure 3.8 permet de comparer le diagramme instantané expérimental sous-échantillonné et le résultat du diagramme après suréchantillonnage. L’étape de suréchantillonnage des signaux s’est avérée indispensable pour la manipulation des phases des signaux qui fait suite.

Nous aurions également pu utiliser une procédure de projection [110], qui consiste à projeter les signaux en séries de fonctions orthonormales. Cette technique a été appliquée récemment à la méthode DAET par Rivière *et al.* [104].

#### 3.3.3 Synchronisation des phases du TOFM expérimental et de la pression théorique $P_0$

Afin d’estimer des paramètres non linéaires pertinents et aisés à extraire des FFT du TOFM, un rephasage des signaux est appliqué.

L’expérience DAET produit deux signaux expérimentaux **synchronisés** : le TOFM et la pression expérimentale  $P_{BF}$ . La modélisation nécessite l’introduction d’une contrainte consigne théorique  $P_0$  (voir le schéma de traitement du signal de la figure 3.2). Cette contrainte  $P_0$  est un signal cosinus qui contient le même nombre de périodes et la même enveloppe en amplitude que  $P_{BF}$ . Un sinus aurait aussi pu être utilisé, mais nous avons

### 3.3. MODÈLE NUMÉRIQUE ET TRAITEMENT DU SIGNAL

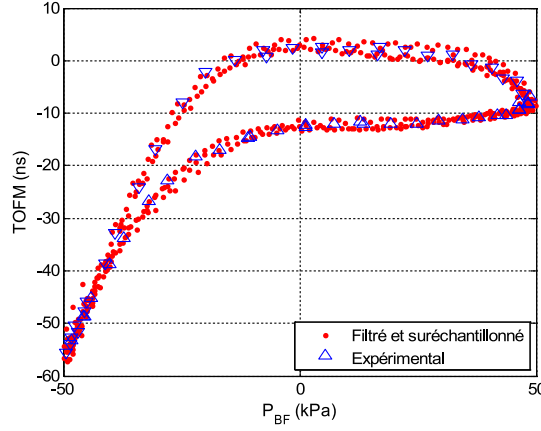


FIGURE 3.8 – Diagrammes instantanés du TOFM expérimental obtenu à 5 kHz dans des billes creuses saturées d’eau, comparé avec le TOFM obtenu après suréchantillonnage. Les marqueurs ( $\Delta$ ) indiquent une pression BF croissante et ( $\nabla$ ) une pression décroissante

choisi un cosinus, car c’est une fonction plus proche de la réalité expérimentale d’un signal réel. Nous cherchons ensuite la valeur du déphasage  $\tau$  entre  $P_{BF}$  expérimental et  $P_0$  théorique. Ce déphasage  $\tau$  sera appliqué aux deux signaux expérimentaux  $P_{BF}$  et TOFM.

Les figures 3.9 et 3.10 montrent respectivement pour la pression basse-fréquence et le TOFM, les signaux temporels suréchantillonnés dans les billes creuses avant et après rephasage de  $\tau$ .

Le rephasage des signaux  $P_{BF}$  et TOFM a pour conséquence un déphasage des parties réelles et imaginaires de leur FFT, comme l’illustre la figure 3.11. Grâce à l’utilisation de la fonction cosinus pour la consigne  $P_0$ , la partie réelle de la FFT de  $P_{BF}$  devient maximale et la partie imaginaire nulle. Chaque étape de ces rééchantillonnages et rephasages a été validée sur des acquisitions dans des configurations et des milieux différents, en visualisant notamment les diagrammes instantanés intermédiaires (avant et après rephasage) comme celui de la figure 3.12.

#### 3.3.4 Lecture des harmoniques

Finalement, les valeurs des paramètres viscoélastiques non linéaires sont extraites de la FFT complexe du  $TOFM_{\text{rephasé}}$  calculée sur le palier de pression basse-fréquence. Sur les spectres obtenus, l’énergie est répartie entre le pic et son alias. La valeur de l’énergie lue sur chaque pic est donc à multiplier par deux, sauf pour la composante continue. Sur la figure 3.11, la FFT de la pression  $P_{BF}$  rephasée ne comporte, comme attendu, qu’une composante purement réelle à la fréquence fondamentale  $f_0$  et pas d’harmonique (cosinus). La FFT du TOFM montre une composante continue et 4 harmoniques en plus du fondamental dans les billes creuses.

Les valeurs des paramètres élastiques (resp. visqueux) sont extraites de la partie réelle (resp. imaginaire) de la FFT du TOFM, pour chaque valeur de fréquence considérée (fondamentale  $f_0$ , première harmonique  $2f_0$ , et ainsi de suite...). L’offset est lu sur la partie

### 3.3. MODÈLE NUMÉRIQUE ET TRAITEMENT DU SIGNAL

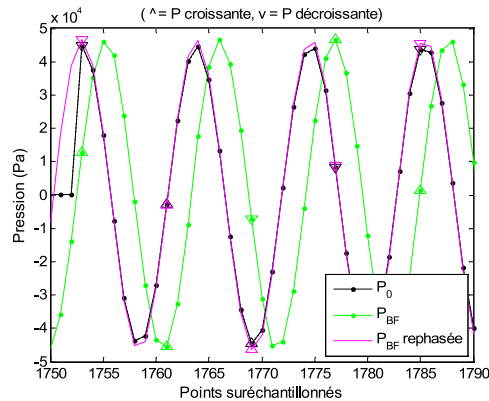


FIGURE 3.9 – Agrandissement des signaux temporels de la pression basse-fréquence avant (en vert) et après rephasage (en violet) obtenus à 5 kHz dans des billes creuses saturées d’eau. Le déphasage  $\tau$  est calculé par rapport à la fonction cosinus  $P_0$  (en noir).

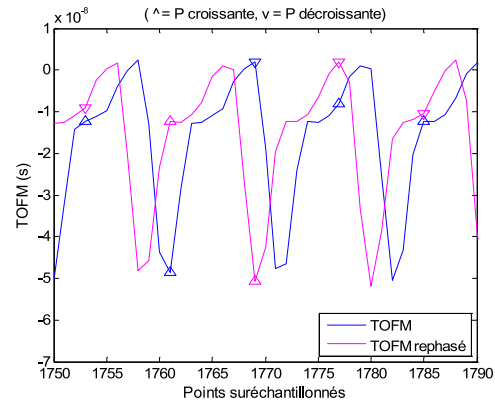


FIGURE 3.10 – Agrandissement des signaux temporels du TOFM avant (en vert) et après rephasage de  $\tau$  (en violet) obtenus à 5 kHz dans des billes creuses saturées d’eau.

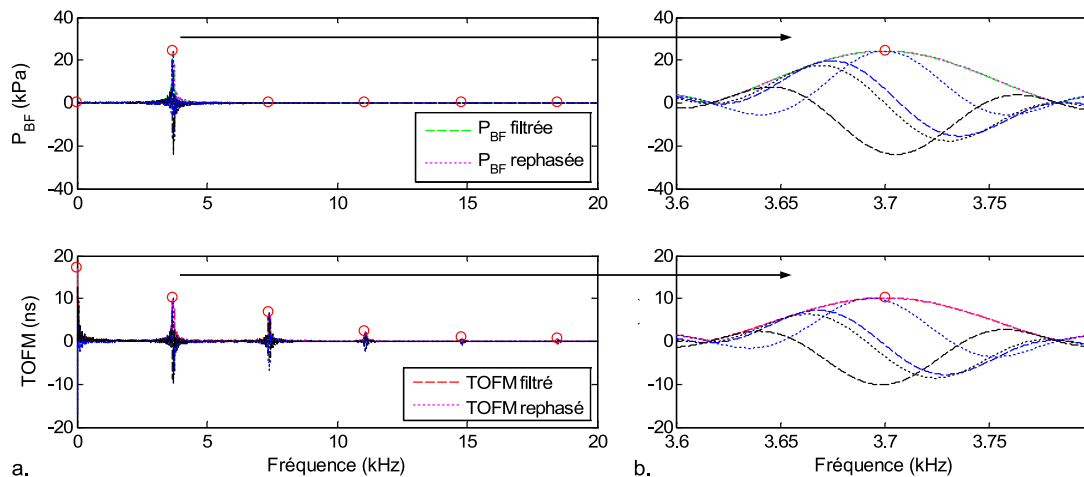


FIGURE 3.11 – Spectres fréquentiels de la pression basse-fréquence (en haut) et du TOFM (en bas) dans des billes creuses. La partie b. est un agrandissement de la partie a. autour de la fréquence fondamentale. Les parties réelles des FFTs avant rephasage sont représentées en bleu [- -] et les parties imaginaires en noir [- -]. Le calcul des paramètres non linéaires est fait à partir de la FFT complexe du TOFM rephasé (valeurs absolue [ $\dots$ ], réelle [ $\dots$ ] et imaginaire [ $\dots$ ]).

### 3.3. MODÈLE NUMÉRIQUE ET TRAITEMENT DU SIGNAL

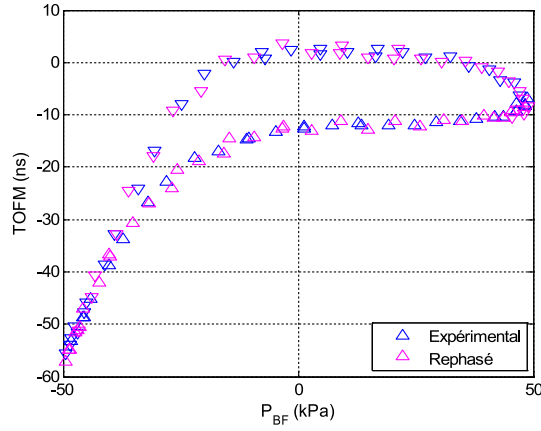


FIGURE 3.12 – Diagrammes instantanés du TOFM expérimental obtenu à 5 kHz dans des billes creuses saturées d’eau, comparé avec le TOFM obtenu après rephasage. Les marqueurs ( $\Delta$ ) indiquent une pression BF croissante et ( $\nabla$ ) une pression décroissante

réelle de la composante continue du spectre, mais nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le paragraphe suivant. En introduisant ces valeurs dans l’équation 3.41, un signal  $TOFM_{\text{modèle}}$  est créé. Tracer le  $TOFM_{\text{modèle}}$  en fonction de la pression théorique  $P_0$  permet d’obtenir un diagramme instantané du modèle, à comparer avec le diagramme instantané expérimental (cf. figure 3.13).

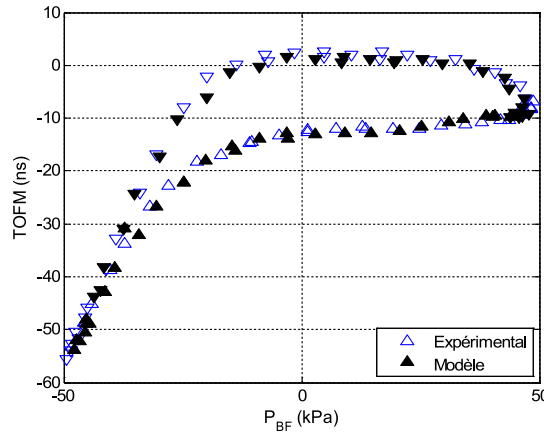


FIGURE 3.13 – Diagrammes instantanés du TOFM modélisé et du TOFM expérimental obtenu à 5 kHz dans des billes creuses saturées d’eau. Les marqueurs ( $\Delta$ ) indiquent une pression BF croissante et ( $\nabla$ ) une pression décroissante

#### 3.3.5 Ajout de l’offset

Sur certaines expériences DAET, un offset est observé sur le TOFM expérimental, autrement dit la valeur moyenne de l’amplitude du TOFM n’est pas centrée en zéro. Cet

### 3.4. CONCLUSIONS

---

offset est calculé à partir de la composante continue ( $f = 0$  Hz) de la partie réelle de la FFT du TOFM, puis il est ajouté au modèle. Expérimentalement, un offset est observé quand le spectre du TOFM présente de l'énergie à l'ordre  $P_{BF}^2$  (soit  $2f_0$ ). Nous avons essayé de trouver un lien entre la présence d'énergie sur les harmoniques et l'amplitude de l'offset en nous aidant des décompositions en série de cosinus :

$$\cos^2(x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2x) \quad (3.42)$$

$$\cos^3(x) = \frac{3}{4} \cos(x) + \frac{1}{4} \cos(3x) \quad (3.43)$$

$$\cos^4(x) = \frac{3}{8} + \frac{1}{2} \cos(2x) + \frac{1}{8} \cos(4x) \quad (3.44)$$

$$\cos^5(x) = \frac{10}{16} \cos(x) + \frac{5}{16} \cos(3x) + \frac{1}{16} \cos(5x) \quad (3.45)$$

Par exemple, l'énergie générée par une fonction quadratique de type  $\cos^2(x)$  se répartit entre l'harmonique 2 ( $\cos(2x)$ ) et une composante continue ; alors qu'une fonction de type  $\cos^n(x)$  avec  $n$  impair, ne génère pas de composante continue. Ainsi, à travers les termes en  $P_{BF}^2$  ou  $P_{BF}^4$ , il apparait naturellement une composante continue, qui toutefois ne suffit pas à expliquer la totalité de l'amplitude de l'offset observé expérimentalement.

Une raison physique additionnelle est à prendre en compte. L'offset peut être relié à un phénomène de conditionnement qui est souvent observé par exemple dans les dynamiques lentes. La dynamique lente caractérise le temps que met le matériau à retrouver ses propriétés élastiques après une forte perturbation. Après l'arrêt d'une contrainte, les propriétés d'un matériau retrouvent leurs valeurs initiales suivant une variation du temps logarithmique, comme pour l'amplitude d'un module élastique [111], par exemple. Ce phénomène dépend de l'amplitude de pression, de la déformation induite par radiation acoustique et des conditions aux limites [112]. Il est également particulièrement élevé dans les matériaux présentant de fortes non-linéarités viscoélastiques. Nous verrons lors des chapitres suivants quelques illustrations dans des milieux complexes et hétérogènes.

## 3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons proposé un modèle afin de pouvoir décrire l'ensemble des comportements observés expérimentalement. Au croisement des disciplines de l'acoustique non linéaire et de la rhéologie, ce modèle est basé sur le développement polynomial du module longitudinal viscoélastique  $M^*$ . Ce développement a permis d'aboutir à l'identification de paramètres complexes linéaires  $A^*$  (ordre 0) et non linéaires  $B^*, C^* \dots$  (ordre 1 et supérieurs). Le traitement a nécessité un suréchantillonnage et un déphasage des signaux expérimentaux pour finalement permettre une estimation correcte des paramètres viscoélastiques non linéaires. Ce modèle a été implémenté sur les signaux expérimentaux permettant d'automatiser l'interprétation des données DAET, comme nous le verrons dans les chapitres suivants décrivant les résultats. Il pourra être un outil utile pour établir un score de viscoélasticité en routine industrielle.

## Chapitre 4

# Mesures DAET dans des fluides homogènes

### Sommaire

---

|            |                                                   |            |
|------------|---------------------------------------------------|------------|
| <b>4.1</b> | <b>L'eau, un milieu de référence</b>              | <b>90</b>  |
| 4.1.1      | Méthode d'insertion/substitution                  | 90         |
| 4.1.2      | Observations des mesures DAET dans l'eau          | 91         |
| <b>4.2</b> | <b>Mesures DAET dans différentes huiles</b>       | <b>95</b>  |
| 4.2.1      | Matériels et méthodes                             | 95         |
| 4.2.2      | Résultats des mesures DAET dans les huiles        | 97         |
| <b>4.3</b> | <b>Mesures DAET dans des gels viscoélastiques</b> | <b>103</b> |
| 4.3.1      | Matériels et méthodes                             | 103        |
| 4.3.2      | Résultats des mesures DAET dans les gels          | 105        |
| <b>4.4</b> | <b>Suivis de cinétique</b>                        | <b>108</b> |
| 4.4.1      | Matériels et méthodes                             | 108        |
| 4.4.2      | Résultats DAET des suivis de cinétique            | 110        |
| <b>4.5</b> | <b>Conclusion</b>                                 | <b>115</b> |

---

La caractérisation des propriétés viscoélastiques des milieux homogènes est généralement faite par rhéométrie conventionnelle. Une très large partie de ces mesures concerne les problématiques d'écoulement ou d'étalement, bien renseignées par cette rhéologie en cisaillement. La mesure des modules de cisaillement élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  permet notamment d'estimer la viscosité de fluides newtoniens<sup>1</sup> et de les différencier ainsi des fluides non newtoniens. Un suivi rhéologique dans le temps permet également de caractériser une dynamique en repérant le temps de gel par exemple lors d'un suivi de gélification.

Il est important de bien différencier la rhéologie standard relative aux efforts de cisaillement, de la méthode DAET qui concerne essentiellement les efforts de volume ou de compression liés à l'onde pompe basse-fréquence. Les problématiques de "compressibilité" ne sont pas les mêmes que celles de cisaillement. Elles ne s'adressent ni aux mêmes produits, ni aux mêmes applications de recherche ou industrielle. Par exemple, les propriétés mécaniques de produits tels que les mousses, milieux granulaires ou autres milieux multiphasiques, sont difficilement mesurables en rhéologie standard : déstructuration des produits lors de la mesure. Investiguer les propriétés de compression par la technique DAET, en effectuant littéralement une "palpation" sans contact et non destructive de ces milieux, semble particulièrement bien approprié [113].

Avant de considérer ces milieux complexes, cibles des industries cosmétiques et agroalimentaires, nous avons mesuré des milieux homogènes et rhéologiquement plus simples, dans le but :

1. de valider notre technique dans des produits bien connus,
2. de tester sa sensibilité.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de mesure par la méthode DAET dans des fluides newtoniens (eau et huiles calibrées), afin de définir la sensibilité de la méthode DAET à la nature des fluides et à différentes viscosités dynamiques de cisaillement. Ensuite, des fluides non newtoniens (solutions de polymères) sont étudiés à l'état de gel dur, mais également lors de suivis de cinétiques de durcissement et de gélification.

## 4.1 L'eau, un milieu de référence

L'eau représente le milieu de référence d'une expérience DAET. Tout d'abord, parce qu'elle constitue le milieu environnant contenu dans un réservoir d'environ  $0,1 \text{ m}^3$  (banc expérimental), dans lequel les ondes sonde et pompe rayonnent autour et à l'intérieur de l'échantillon. Ensuite parce que les paramètres acoustiques de chaque échantillon, tels que la vitesse ou le paramètre non linéaire  $B/A$ , sont calculés par méthode d'insertion/substitution par rapport au cas de l'eau.

### 4.1.1 Méthode d'insertion/substitution

Dans le chapitre 2, nous avons vu que l'échantillon fluide testé est enfermé dans une petite cuve en PMMA optiquement et acoustiquement transparente de  $2 \times 2 \times 3 \text{ cm}^3$ .

---

1. La loi contrainte-vitesse de déformation est linéaire et le coefficient de proportionnalité est la viscosité.

#### 4.1. L'EAU, UN MILIEU DE RÉFÉRENCE

---

Chaque mesure faite dans un échantillon avec cuve est précédée d'une mesure *dans l'eau sans cuve* et d'une mesure *dans l'eau avec une cuve remplie d'eau*.

Le rôle de la mesure *dans l'eau sans cuve* est de vérifier l'étalonnage du dispositif DAET en s'assurant de retrouver une vitesse de l'eau  $c_{eau}$  autour de 1497 m/s à 25°C et un paramètre  $B/A_{eau}$  proche de 5, grâce à :

$$c_{eau} = \frac{L_{eau}}{TOF_{eau}}, \quad \frac{B}{A_{eau}} = -\frac{2a_{eau} \cdot \rho_{eau} \cdot c_{eau}^3}{L_{eau}}, \quad (4.1)$$

avec  $L_{eau}$  la distance entre les transducteurs,  $TOF_{eau}$  le temps de vol que met l'impulsion ultrasonore pour se propager sur  $L_{eau}$ ,  $\rho_{eau}$  la densité de l'eau et  $a_{eau}$  la pente du  $TOFM$  mesuré en fonction de la pression basse-fréquence  $P_{BF}$ .

Le rôle de la mesure *dans l'eau avec une cuve remplie d'eau* est de calculer la vitesse  $c_{eau+cuve}$ , supérieure à la vitesse  $c_{eau}$  en raison de la propagation de l'onde ultrasonore dans les parois en PMMA de la cuve. Cette vitesse nous permet de nous affranchir des effets de cuve lors d'une mesure *dans un échantillon*, de la manière suivante :

$$c_{éch} = \frac{L_{éch}}{TOF_{tot} - \frac{L_{tot} - L_{éch}}{c_{eau+cuve}}}, \quad \frac{B}{A_{éch}} = -\frac{2a_{éch} \cdot \rho_{éch} \cdot c_{éch}^3}{L_{éch}}, \quad (4.2)$$

avec  $L_{éch}$  la longueur de l'échantillon,  $L_{tot}$  la distance entre les transducteurs,  $TOF_{tot}$  le temps de vol que met l'impulsion ultrasonore pour se propager sur  $L_{tot}$ ,  $\rho_{éch}$  la densité de l'échantillon et  $a_{éch}$  la pente du  $TOFM_{éch}$  en fonction de la pression basse-fréquence  $P_{BF}$ .  $TOFM_{éch}$  est le résultat de la soustraction entre  $TOFM_{tot}$  le  $TOFM$  total mesuré et le  $TOFM$  lié à la propagation dans l'eau autour de la cuve, soit :

$$TOFM_{éch} = TOFM_{tot} - P_{BF} \frac{L_{tot} - L_{éch}}{\rho_{eau} \cdot c_{eau+cuve}^3} \frac{B}{A_{eau théorique}}. \quad (4.3)$$

#### 4.1.2 Observations des mesures DAET dans l'eau

##### 4.1.2.1 Influence de la cuve de test - Répétabilité

La figure 4.1 montre les diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM obtenus dans l'eau par la méthode DAET sans cuve et avec cuve remplie d'eau. Ces deux diagrammes sont à première vue quasi identiques : la courbe du TOFM est linéaire et la RAM représente un niveau de bruit ne dépassant pas 0,2 %. Comme il a été présenté dans le chapitre 3, les signaux de pression basse-fréquence et du TOFM sont suréchantillonnés, puis rephasés. Les spectres des signaux ainsi rééchantillonnés sont présentés sur la figure 4.2. Sur cet exemple, on peut noter d'une part que la transformée de Fourier de la pression basse-fréquence ne montre pas d'harmoniques, et d'autre part que la transformée de Fourier du TOFM dans l'eau ne présente pas non plus d'harmoniques, signe des non-linéarités classiques. Pour estimer les paramètres non linéaires, nous avons appliqué le modèle à l'ordre quadratique  $B^*$ . Les valeurs des paramètres linéaires  $A$  et  $c$ , et non linéaires  $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$  sont rassemblées dans le tableau 4.1. Elles ont été estimées à partir de plusieurs dizaines de mesures DAET dans l'eau, prises sur les trois années de mesures 2011/2012/2013.

#### 4.1. L'EAU, UN MILIEU DE RÉFÉRENCE

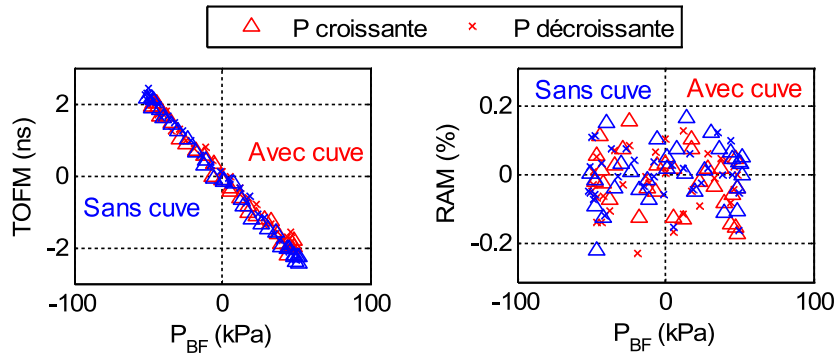


FIGURE 4.1 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans l'eau à 25°C avec ( $\triangle$ ) et sans ( $\triangle$ ) la présence de la cuve en PMMA, avec  $f_{tir} = 5$  kHz et  $f_{BF} = 3700$  Hz.

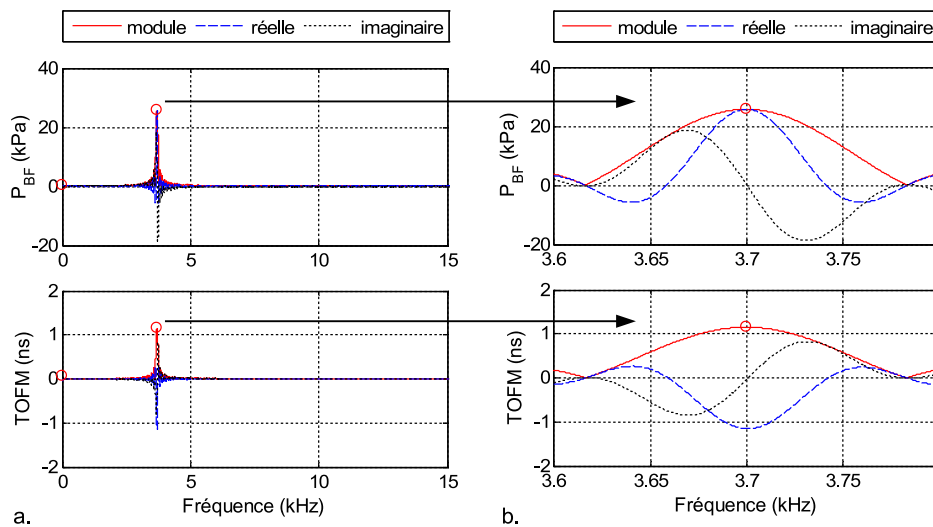


FIGURE 4.2 – Spectres fréquentiels reconstruits (filtrés puis rephasés) de la pression basse-fréquence (en haut) et du TOFM (en bas) dans l'eau sans cuve. La partie b. est un agrandissement de la partie a. autour de la fréquence fondamentale. Le calcul des paramètres non linéaires est fait à partir de la FFT complexe du TOFM.

| Milieux       | Vitesse<br>$c$ (m/s) | Module élastique<br>linéaire $A$ (GPa) | Paramètre<br>non linéaire $B/A$ | Paramètre<br>non linéaire $\omega\eta_B/A$ |
|---------------|----------------------|----------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|
| Eau sans cuve | $1495 \pm 5$         | $2,24 \pm 0,01$                        | $4,95 \pm 0,14$                 | $0,16 \pm 0,13$                            |
| Eau avec cuve | $1532 \pm 5$         | $2,35 \pm 0,01$                        | $5,08 \pm 0,24$                 | $0,13 \pm 0,26$                            |

TABLE 4.1 – Valeurs numériques des paramètres linéaires et non linéaires dans l'eau à 25°C. Les valeurs sont obtenues en moyennant des expériences réalisées sur 3 ans avec  $f_{BF} = 3700$  Hz et  $f_{tir}$  variant entre 5 et 8 kHz.

#### 4.1. L'EAU, UN MILIEU DE RÉFÉRENCE

La présence de la cuve induit une augmentation de la vitesse ultrasonore  $c$  d'environ 30 m/s (diminution de  $TOF_{eau}$  de 1  $\mu s$  due à la propagation dans 3 mm de parois en PMMA<sup>2</sup>), ce qui explique l'augmentation du module longitudinal élastique linéaire  $A = \rho c^2$ . La valeur du paramètre non linéaire  $B/A$  est également légèrement affectée par la présence de la cuve (terme  $c^3$  de l'équation 4.1). On peut aussi noter que l'écart-type est légèrement plus élevé en présence de la cuve, le positionnement de cette dernière ajoutant un facteur de variabilité significatif. En revanche, le paramètre non linéaire visqueux  $\omega\eta_B/A$  reste quasi négligeable dans les deux cas : avec et sans cuve. Ainsi, parmi les paramètres non linéaires, seul  $B/A$  est significatif pour une mesure dans l'eau. Pour estimer globalement la précision de la méthode DAET, on calcule le coefficient de variation (écart-type relatif des valeurs de  $B/A$  mesuré dans l'eau avec cuve), qui est inférieur à 5%.

##### 4.1.2.2 Influence de l'amplitude de sollicitation

Afin d'étudier la dépendance de la mesure DAET en fonction de l'amplitude de sollicitation, nous avons fait varier la valeur maximale de l'amplitude de l'onde pompe basse-fréquence de 15 à 80 kPa dans l'eau sans cuve de test. Comme le montre la figure 4.3, les diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM ne dépendent quasiment pas de l'amplitude de pression basse-fréquence envoyée, ce qui induit des variations très faibles des valeurs des paramètres non linéaires quadratiques. Leurs valeurs moyennes, toutes amplitudes de pression basse-fréquence confondues, sont alors de  $\langle B/A \rangle = 4,9 \pm 0,1$  et  $\langle \omega\eta_B/A \rangle = 0,3 \pm 0,3$ , négligeable dans l'eau (cf. figures 4.4 et 4.5).

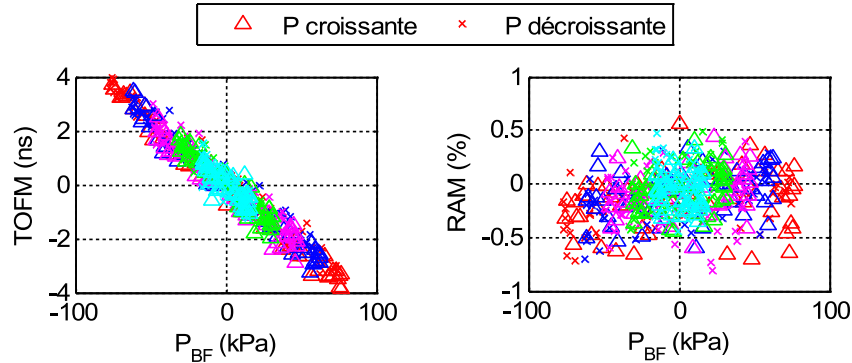


FIGURE 4.3 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM en fonction de l'amplitude de pression basse-fréquence ( $f_{BF} = 3700$  Hz) dans l'eau sans cuve à 19°C, avec une fréquence de tir des impulsions  $f_{tir} = 8$  kHz. La valeur de consigne de l'onde pompe varie : 100 mV ( $\triangle$ ), 200 mV ( $\triangle$ ), 300 mV ( $\triangle$ ), 400 mV ( $\triangle$ ) et 500 mV ( $\triangle$ ).

L'eau est un milieu présentant de faibles non-linéarités classiques, il est donc attendu que la valeur du paramètre non linéaire ne varie pas avec l'amplitude de sollicitation. Toutefois, une très légère pente semble se dessiner sur le diagramme de la RAM notamment. En effet, en augmentant l'amplitude de pression basse-fréquence, on commence à entrer dans une zone de cavitation, au delà de 60 kPa. Des microbulles se forment, modifiant

2. La vitesse de propagation des ondes longitudinales dans le PMMA est proche de 2750 m/s.

#### 4.1. L'EAU, UN MILIEU DE RÉFÉRENCE

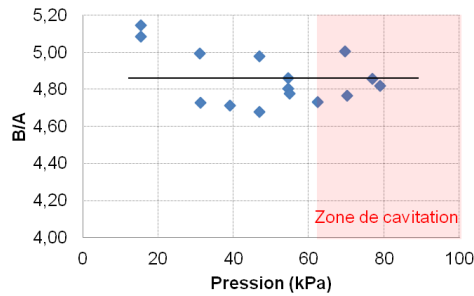


FIGURE 4.4 – Valeurs du paramètre  $B/A$  en fonction de l'amplitude de pression basse-fréquence ( $f_{BF} = 3700$  Hz) dans l'eau sans cuve à  $19^\circ\text{C}$ .

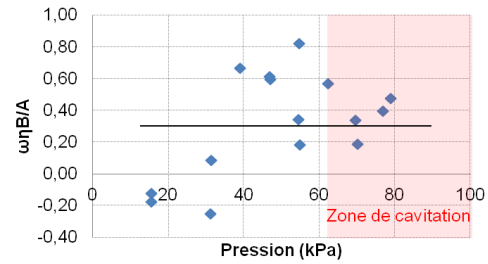


FIGURE 4.5 – Valeurs du paramètre  $\omega\eta_B/A$  en fonction de l'amplitude de pression basse-fréquence ( $f_{BF} = 3700$  Hz) dans l'eau sans cuve à  $19^\circ\text{C}$ .

légèrement les conditions de sollicitation et le comportement de l'eau, ce qui pourrait expliquer une très légère augmentation du paramètre non linéaire visqueux (cf. figure 4.5).

##### 4.1.2.3 Influence du tensioactif

Sur les figures 4.4 et 4.5, la présence d'une zone de cavitation est indiquée pour les pressions les plus élevées. La cavitation induit une non-linéarité de l'onde pompe basse-fréquence, non souhaitable, comme le montre la figure 4.6. Une déformation du signal sinusoïdal est visible, notamment pour les amplitudes de pression négatives.

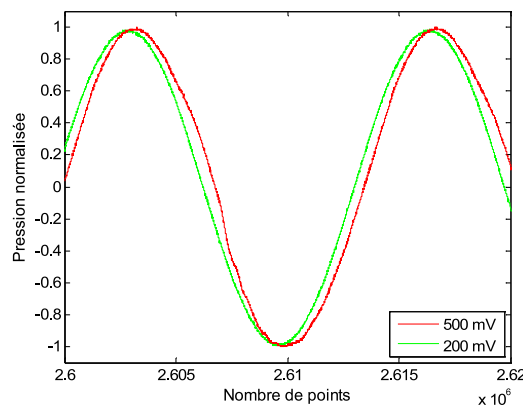


FIGURE 4.6 – Représentation temporelle de la pression normalisée générée par l'onde pompe basse-fréquence pour des valeurs de consigne de 200 mV et 500 mV.

Afin d'atteindre des niveaux de pression suffisants en palliant la cavitation, un tensioactif commercial, du lave glace, est ajouté dans le réservoir d'eau ( $< 0,5\%$  en volume). Le diagramme instantané DAET d'une cuve remplie de lave glace pur est assez proche de celui de l'eau. Les valeurs des paramètres non linéaires déduites dans le tableau 4.2 montrent néanmoins un paramètre non linéaire  $B/A$  légèrement supérieur et un paramètre non li-

## 4.2. MESURES DAET DANS DIFFÉRENTES HUILES

néaire visqueux  $\omega\eta_B/A$  diminué en présence de lave glace. La faible valeur de  $\omega\eta_B/A$  se traduit par une diminution de l'hystérésis en présence de lave glace. Dans les expériences à venir, nous utiliserons du lave glace dilué dans l'eau (quelques centaines de mL pour un réservoir total de 0,1 m<sup>3</sup>). L'effet sur les paramètres est alors négligeable comme le montre, dans le tableau 4.2, la ressemblance entre les valeurs dans de l'eau pure et celles dans du lave glace dilué dans l'eau.

| Milieux          | Module élastique<br>linéaire A (GPa) | Paramètre non linéaire<br>B/A | Paramètre non linéaire<br>$\omega\eta_B/A$ |
|------------------|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------|
| Eau pure         | 2,25                                 | $4,89 \pm 0,04$               | $0,18 \pm 0,05$                            |
| Lave glace pur   | 2,55                                 | $5,06 \pm 0,02$               | $-0,10 \pm 0,14$                           |
| Lave glace dilué | 2,25                                 | $4,92 \pm 0,07$               | $0,17 \pm 0,04$                            |

TABLE 4.2 – Valeurs numériques des paramètres linéaires et non linéaires dans l'eau en présence de lave glace lors d'essais réalisés à 25°C avec  $f_{tir} = 5$  kHz et  $f_{BF} = 3700$  Hz. Basée sur l'écart-type des valeurs de B/A, l'erreur de la méthode intra-échantillon ne dépasse pas  $\pm 2\%$ .

## 4.2 Mesures DAET dans différentes huiles

Dans la perspective de comprendre la sensibilité de la mesure DAET, nous avons testé des huiles-étalons pour la rhéologie conventionnelle de cisaillement. Ces huiles sont connues pour observer un comportement newtonien dans la gamme de fréquence usitée en rhéologie ( $< 1000$  Hz). Lors de la fabrication d'un rouge à lèvres (RAL), les huiles servent de constituants, utilisés dans les corps gras, dans lesquels sont dispersés les pigments [8]. L'huile incontournable dans les RAL classiques est l'huile de ricin, mais on peut également trouver des huiles d'amande douce ou de tournesol... La revendication transfert-résistant (*i.e.* un RAL qui ne laisse pas de traces sur un support en contact avec les lèvres) a conduit les industries cosmétiques à une plus grande utilisation des silicones en remplacement des huiles végétales [9]. Nous avons donc mesuré diverses huiles : silicone, ricin et tournesol, explorant ainsi différentes natures et différentes viscosités de cisaillement. Avant de présenter les résultats obtenus dans ces milieux, nous détaillons le protocole de préparation de ces échantillons.

### 4.2.1 Matériels et méthodes

#### 4.2.1.1 Préparation des échantillons

Nous disposons d'huiles de trois natures différentes :

- huiles de silicone,
- huile de ricin,
- huile de tournesol.

L'huile de silicone est disponible à différentes viscosités dynamiques : 500 mPa.s (499 cP donnée par le fournisseur *Brookfield Engineering Laboratories*), 30000 mPa.s (30800 cP,

## 4.2. MESURES DAET DANS DIFFÉRENTES HUILES

*Brookfield Engineering Laboratories*), ainsi qu'une viscosité intermédiaire de 1000 mPa.s. Leurs densités sont mesurées à  $970 \text{ kg/m}^3$ . La figure 4.7 présente des courbes de viscosité dynamique en fonction du poids moléculaire obtenu dans des huiles de silicone. L'huile de ricin a une densité mesurée de  $950 \text{ kg/m}^3$  et une viscosité dynamique proche de 700 mPa.s (681 cP donnée par le fournisseur). L'huile de tournesol est une huile du commerce, de densité  $920 \text{ kg/m}^3$ .

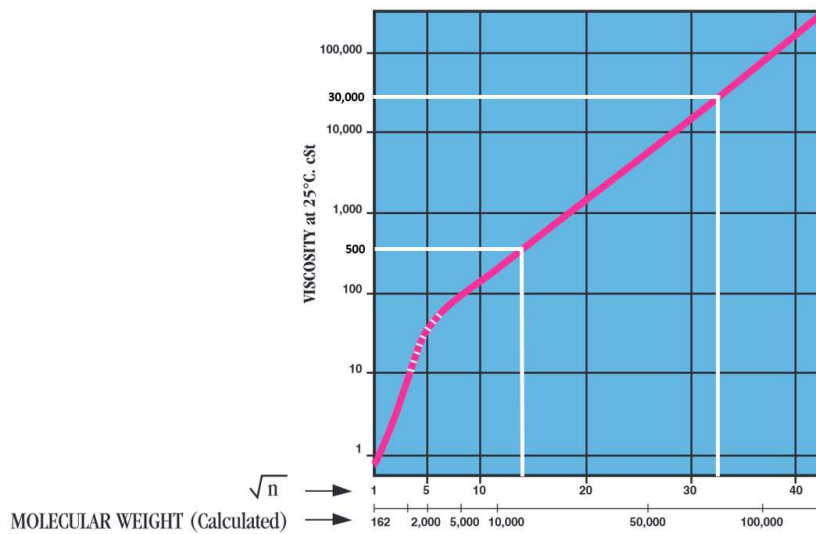


FIGURE 4.7 – Courbe de viscosité de l'huile de silicone en fonction du poids moléculaire, extraite de [114]. Les huiles de 500 cp et 30000 cp y sont précisées.

Il est important que le remplissage de la cuve soit réalisé avec soin afin de n'y introduire aucune bulle d'air. En effet, il a été remarqué lors de précédentes expérimentations que la mesure DAET est très sensible aux différences de compressibilité. Les bulles, qu'elles soient de taille microscopique ou macroscopique, peuvent engendrer de fortes réponses non linéaires non caractéristiques du milieu étudié. Pour cela, un protocole de remplissage par centrifugation de 200 à 1000 rpm, selon le type de fluide testé, a été mis en place.

Pour préparer la cuve à tester, une grande partie du volume total d'huile est versée par le côté du couvercle de la cuve avant fermeture (cf. figure 4.8.a). L'étanchéité de la cuve est assurée par un joint de silicone positionné entre le couvercle et les parois (cf. le joint jaune de la figure 4.8.b). La cuve est ensuite retournée (base vers le haut) et une étape de centrifugation d'une dizaine de minutes à 1000 rpm est réalisée à l'aide d'une centrifugeuse réfrigérée *Jouan CR4.12* et des portoirs *n° 11174166* adaptés par Jean-Yves Tartu, technicien au laboratoire, afin de pouvoir caler la cuve de test à l'intérieur. La cuve est munie de deux trous de tailles différentes à sa base (cf. figure 4.8.b). Le volume d'huile dans la cuve est complété petit à petit en versant l'huile par l'un de ces trous jusqu'à débordement par le trou opposé. Chaque étape de complètement est suivie d'une étape de centrifugation. Le processus complètement-centrifugation est achevé dès lors qu'aucune bulle n'est visible à l'oeil nu, et dure généralement 1 heure pour les huiles les moins visqueuses.

## 4.2. MESURES DAET DANS DIFFÉRENTES HUILES

---

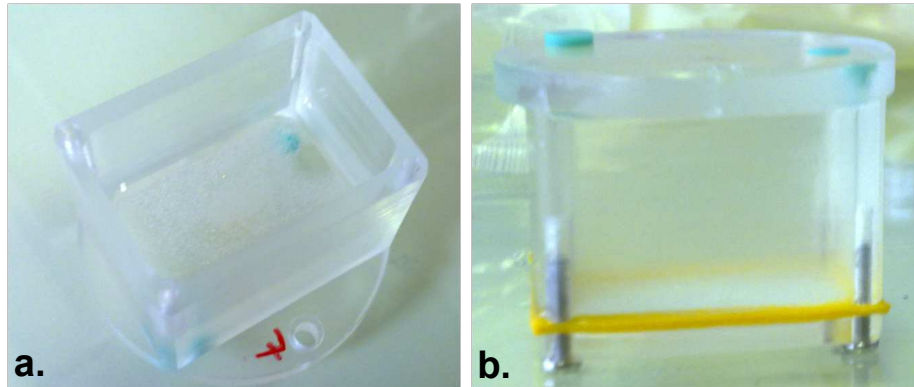


FIGURE 4.8 – Remplissage de la cuve de test (a) par le haut de la cuve avant de visser le couvercle, puis (b) par les deux trous de remplissage à la base de la cuve fermés par deux bouchons en silicone vert.

### 4.2.1.2 Protocole de mesures

Après un remplissage réalisé avec soin, la cuve de test hermétique est vissée sur une tige du banc expérimental dans la zone d'interaction des deux ondes ultrasonore et basse-fréquence. Le dispositif DAET est paramétré avec une fréquence centrale de l'onde basse-fréquence de 3700 Hz. La fréquence centrale des impulsions ultrasonores est de 0,9 ou 1 MHz, et la fréquence de tirs de 5 ou 8 kHz selon les essais pour éviter la superposition d'échos de répétition. Chaque essai est le résultat d'un moyennage d'une dizaine de tirs de l'onde pompe basse-fréquence (durée totale de 10 secondes), afin d'augmenter le rapport signal sur bruit lors de l'acquisition des signaux. Nous réalisons 5 à 10 essais successifs par série (autrement dit par cuve de test).

### 4.2.2 Résultats des mesures DAET dans les huiles

Les résultats des mesures DAET sont présentés en plusieurs temps. Dans un premier temps, la sensibilité à la viscosité de cisaillement est explorée pour une même nature d'huile. Dans un deuxième temps, la sensibilité à la nature de l'huile sondée est étudiée. Enfin, l'influence de la viscosité longitudinale est abordée.

#### 4.2.2.1 Sensibilité à la viscosité de cisaillement

**Présentation des résultats** La figure 4.9 montre les résultats DAET obtenus dans les huiles de silicone de différentes viscosités dynamiques en cisaillement (500 mPa.s, 1000 mPa.s et 30000 mPa.s). Après correction de la diffraction de l'onde pompe basse-fréquence et de la convection des impulsions ultrasonores associée<sup>3</sup>, les huiles de silicone ne présentent plus d'hystérésis significative sur les diagrammes instantanés. On retrouve alors une signature de non-linéarités classiques : droite de pente négative et une symétrie entre les phases de compression ( $P > 0$ ) et dilatation ( $P < 0$ ) sur la courbe du TOFM.

---

3. Cette correction, présentée dans la partie 2.3 du chapitre 2, est appliquée dans tout le manuscrit.

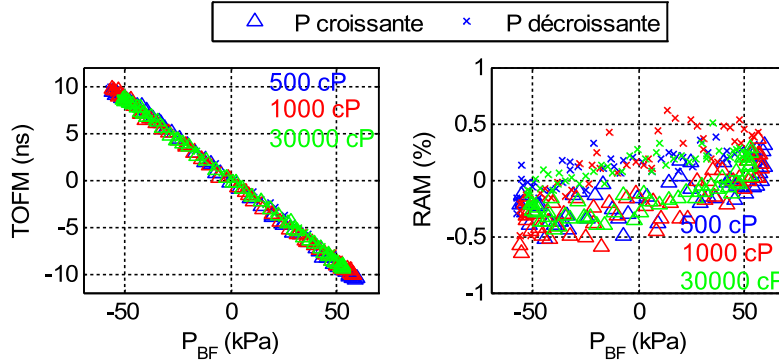


FIGURE 4.9 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans des huiles de silicone de différentes viscosités dynamiques : 500 mPa.s ( $\triangle$ ), 1000 mPa.s ( $\triangle$ ) et 30000 mPa.s ( $\triangle$ ), avec une fréquence de tir des impulsions  $f_{tir} = 8$  kHz. L’amplitude maximale de l’onde pompe est de 50 kPa pour l’huile la plus visqueuse et 60 kPa pour les autres.

Les spectres des signaux reconstruits de la pression basse-fréquence et du TOFM sont présentés sur la figure 4.10, après correction des effets de repliement des spectres. Le spectre de la pression basse-fréquence ne contient pas d’harmoniques. Le spectre du TOFM ne possède également de l’énergie qu’à la fréquence fondamentale. La modélisation du TOFM par le modèle de viscoélasticité non linéaire requiert donc l’implémentation des paramètres non linéaires seulement au premier ordre  $B^*$  (fréquence fondamentale). Les spectres modélisés du TOFM et de la pression basse-fréquence sont ajoutés à la figure 4.10.

Les modèles des signaux temporels obtenus sont superposés aux diagrammes instantanés expérimentaux sur la figure 4.11, mettant en évidence une très bonne concordance entre les points. Le tableau 4.3 rassemble les valeurs des paramètres non linéaires élastiques et visqueux, lues respectivement sur les parties réelles et imaginaires du spectre du TOFM. Des mesures de la vitesse  $c$  et de l’atténuation  $\alpha$  ( $\alpha_{500} = 4,0$  népers/m,  $\alpha_{1000} = 7,5$  népers/m et  $\alpha_{30000} = 5,0$  népers/m) ont été réalisées avec l’onde sonde de fréquence centrale 1 MHz. Elles ont permis de calculer le module élastique linéaire  $A = \rho c^2$  et la viscosité longitudinale  $\eta_A = 2\alpha\rho c^3/\omega^2$ . Les valeurs des paramètres linéaires  $c$ ,  $A$  et  $\eta_A$  sont ajoutées au tableau 4.3.

**Discussion des résultats** Les valeurs de *module élastique*  $A$  sont très faibles dans l’huile de silicone par rapport à celles dans l’eau, puisque les huiles de silicone ont des vitesses de propagation plus faibles. Le module  $A$  étant par définition l’inverse de la compressibilité  $\chi_T$ , les huiles de silicone sont plus compressibles que l’eau. Au vu des valeurs des écarts-types, les modules  $A$  sont équivalents quelle que soit la viscosité de cisaillement testée.

Les valeurs de *viscosité longitudinale*  $\eta_A$  ne suivent pas la même tendance que les valeurs de viscosité de cisaillement. Cette constatation semble relativement normale, étant donné que ces huiles sont spécifiées pour des viscosités de cisaillement différentes, donc des absorptions visqueuses de cisaillement différentes, auxquelles nous ne sommes pas sensibles dans le cas d’une mesure en onde longitudinale (dans le bruit de mesure). Enfin,

## 4.2. MESURES DAET DANS DIFFÉRENTES HUILES

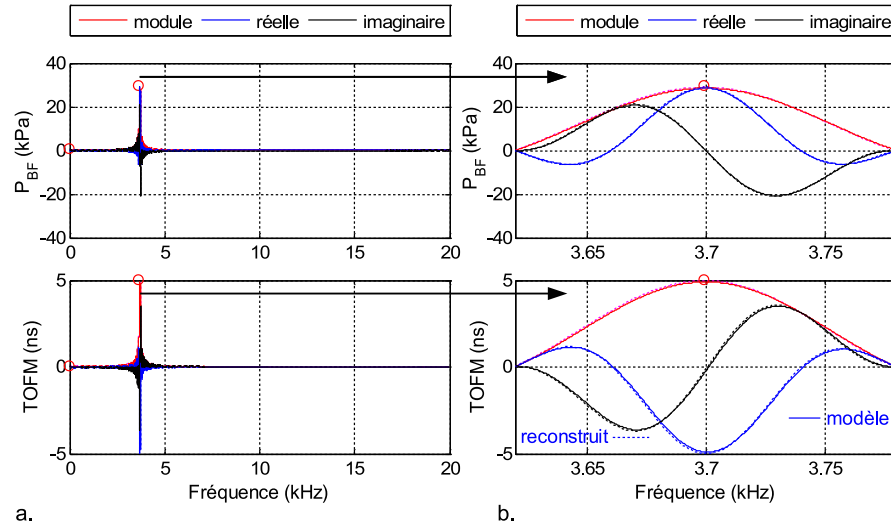


FIGURE 4.10 – Spectres finaux reconstruits par filtrage et rephasage (en pointillé) et spectres modélisés (en trait continu) de la pression basse-fréquence (en haut) et du TOFM (en bas) dans une huile de silicone de viscosité dynamique 1000 mPa.s. La partie (b) est un agrandissement de la partie (a) autour de la fréquence fondamentale. Le calcul des paramètres non linéaires est fait à partir du spectre reconstruit du TOFM et permet d’obtenir le spectre modélisé.

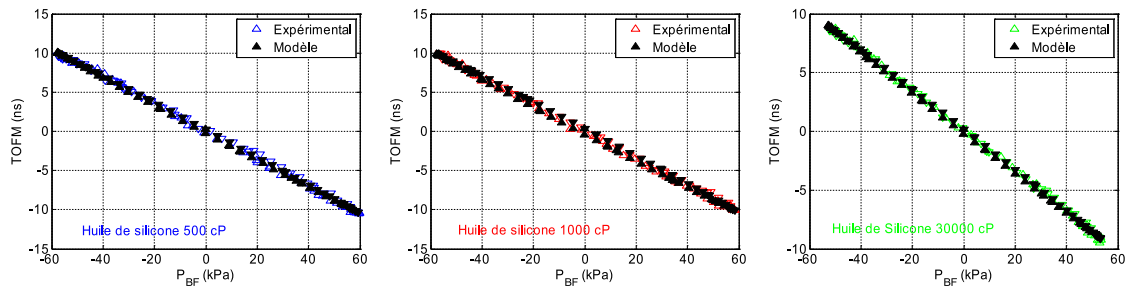


FIGURE 4.11 – Modélisation des diagrammes instantanés du TOFM dans des huiles de silicone présentant différentes viscosités dynamiques avec  $f_{tir} = 8 \text{ kHz}$ . Les triangles ( $\Delta$ ) indiquent les valeurs de pression basse-fréquence croissantes, et les triangles inversés ( $\nabla$ ) indiquent les valeurs décroissantes.

## 4.2. MESURES DAET DANS DIFFÉRENTES HUILES

| Milieux                | Nombre<br>de<br>séries | Vitesse<br>$c$<br>(m/s) | Module<br>élastique<br>$A$ (GPa) | Viscosité<br>longitudinale<br>$\eta_A$ (Pa.s) | Paramètre<br>non linéaire<br>$B/A$ | Paramètre<br>non linéaire<br>$\omega\eta_B/A$ |
|------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Huile sil.<br>500 cP   | 4                      | $1014 \pm 8$            | $1,00 \pm 0,02$                  | 0,21                                          | $11,8 \pm 0,4$                     | $0,3 \pm 0,2$                                 |
| Huile sil.<br>1000 cP  | 6                      | $1018 \pm 7$            | $1,00 \pm 0,01$                  | 0,39                                          | $11,5 \pm 0,2$                     | $0,4 \pm 0,2$                                 |
| Huile sil.<br>30000 cP | 4                      | $1018 \pm 4$            | $1,01 \pm 0,01$                  | 0,26                                          | $11,6 \pm 0,7$                     | $0,4 \pm 0,2$                                 |

TABLE 4.3 – Valeurs numériques des paramètres linéaires ( $c$ ,  $A$ ,  $\eta_A$ ) et non linéaires ( $B/A$ ,  $\omega\eta_B/A$ ) dans des huiles de silicone lors d’essais réalisés à 25°C avec  $f_{tir}$  variant de 5 à 8 kHz selon les essais. Le nombre de séries (ou cuves testées) est également présenté. La viscosité longitudinale est estimée à partir de l’amplitude reçue dans une seule cuve.

nous pouvons simplement noter que l’huile silicone de 1000 cp n’a ni la même provenance, ni la même date d’achat, ce qui pourrait expliquer sa distinction par rapport aux deux autres viscosités.

Les valeurs du *paramètre élastique non linéaire*  $B/A$  sont quasiment le double de celles obtenues dans l’eau. En effet, les niveaux de TOFM atteints sur les diagrammes instantanés avoisinent les 10 ns, soit huit fois<sup>4</sup> plus que les amplitudes maximales atteintes dans l’eau. Les valeurs trouvées sont très proches de celles données par Everbach et Apfel [115] qui estiment le paramètre  $B/A$  à  $11,381 \pm 0,052$  dans l’huile de silicone à 20°C en mesurant les changements de vitesse sous variation de pression hydrostatique.

Les valeurs du *paramètre visqueux non linéaire*  $\omega\eta_B/A$  sont très faibles comparativement à celles des paramètres élastiques, ce qui explique l’absence d’hystérésis sur les diagrammes instantanés. Il est difficile de constater une tendance des valeurs des paramètres non linéaires viscoélastiques en fonction des valeurs de viscosité dynamique de cisaillement.

En conclusion, la viscosité de cisaillement n’influence pas significativement les valeurs des paramètres non linéaires viscoélastiques de volume. Cela peut se concevoir par le fait que l’effort appliqué par l’expérience DAET est avant tout un effort de compression de la matière et non de cisaillement.

### 4.2.2.2 Influence de la nature de l’huile

Nous nous intéressons à présent à l’influence de la nature de l’huile sur les paramètres non linéaires viscoélastiques. Les figures 4.12 et 4.13 présentent les résultats des diagrammes instantanés DAET obtenus dans les huiles de ricin et de tournesol, respectivement. La modélisation de la courbe du TOFM  $y$  est directement superposée. Une hystérésis correspondant à une différence entre les points relevés lorsque la pression basse-fréquence croît et ceux relevés lorsqu’elle décroît, est observée dans l’huile de tournesol. Les ampli-

4. Il faut comparer 2 ns sur 60 mm de distance de propagation dans l’eau avec 10 ns sur 30 mm de propagation dans la cuve d’huile.

## 4.2. MESURES DAET DANS DIFFÉRENTES HUILES

tudes de TOFM atteintes ne dépassent pas les 5 ns dans les huiles de ricin et de tournesol, alors que précédemment les amplitudes de TOFM avoisinaient les 10 ns dans les huiles de silicone de la figure 4.9.

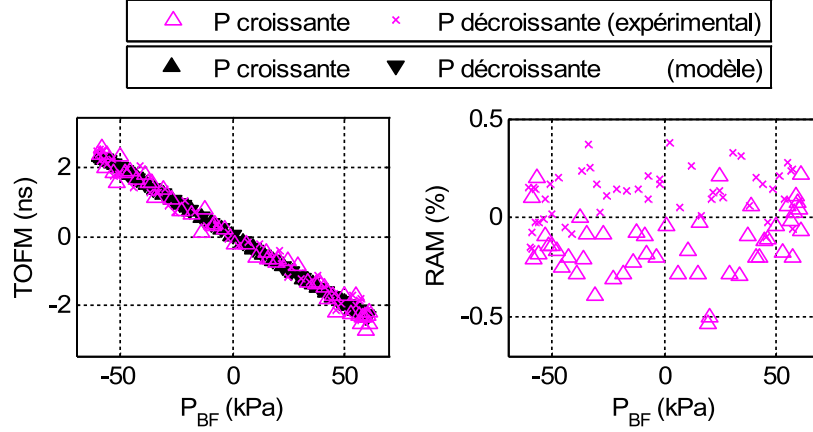


FIGURE 4.12 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans l’huile de ricin à 25°C avec  $f_{tir} = 8 \text{ kHz}$ . La modélisation du diagramme instantané du TOFM est superposée.

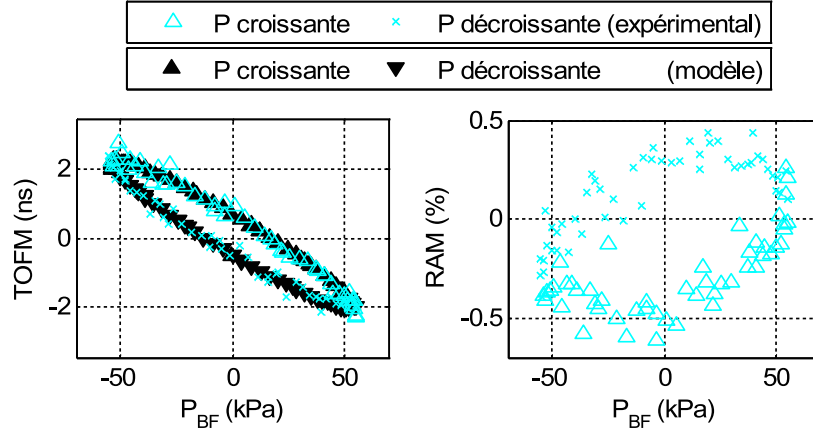


FIGURE 4.13 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans l’huile de tournesol à 25°C avec  $f_{tir} = 8 \text{ kHz}$ . La modélisation du diagramme instantané du TOFM est superposée.

Les valeurs des paramètres linéaires et non linéaires sont présentées dans le tableau 4.4. Les vitesses dans ces deux huiles sont plus élevées que celles dans l’huile de silicone ( $\sim 1000 \text{ m/s}$ ), conduisant à une nette augmentation des modules élastiques linéaires  $A$  (huiles moins compressibles). En comparaison avec l’eau, les valeurs des paramètres élastiques non linéaires  $B/A$  ont quasiment doublé. Dans l’huile de ricin, elles sont légèrement inférieures à celles trouvées par Everbach [116] égales à  $11,270 \pm 0,044$  à 20°C. Dans l’huile de

## 4.2. MESURES DAET DANS DIFFÉRENTES HUILES

tournesol, Renier [117] obtient un paramètre non linéaire de 11,2 (par l'intermédiaire d'un coefficient non linéaire de 6,6), soit 30% plus élevé que notre mesure. Le paramètre non linéaire visqueux  $\omega\eta_B/A$  est négligeable dans le cas de l'huile de ricin. Cependant, la valeur trouvée pour l'huile de tournesol est significativement négative, ce qui traduit un retard du TOFM sur la pression basse-fréquence. Il aurait été préférable de tester un nombre supérieur de cuves afin de vérifier la reproductibilité de cette série de mesures. On retiendra que sur les 3 types d'huile testés, les valeurs des paramètres non linéaires élastiques et visqueux sont significativement différentes, prouvant ainsi une sensibilité des paramètres à la nature du fluide.

| Milieux               | Nombre<br>de<br>séries | Vitesse<br>$c$<br>(m/s) | Module<br>élastique<br>$A$ (GPa) | Viscosité<br>longitudinale<br>$\eta_A$ (Pa.s) | Paramètre<br>non linéaire<br>$B/A$ | Paramètre<br>non linéaire<br>$\omega\eta_B/A$ |
|-----------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Huile de<br>ricin     | 4                      | $1535 \pm 4$            | $2,24 \pm 0,01$                  | 0,84                                          | $9,1 \pm 0,6$                      | $0,1 \pm 0,5$                                 |
| Huile de<br>tournesol | 1                      | 1502                    | 2,08                             | 0,33                                          | $8,1 \pm 0,2$                      | $-2,3 \pm 0,3$                                |

TABLE 4.4 – Valeurs numériques des paramètres linéaires ( $c$ ,  $A$ ) et non linéaires ( $B/A$ ,  $\omega\eta_B/A$ ) lors d'essais réalisés dans des huiles de ricin (à 25°C) et de tournesol (à 21°C) avec  $f_{tir}$  variant de 5 à 8 kHz. Les écarts-types donnés présentent les reproductibilités intercuves pour l'huile de ricin et intracuves pour l'huile de tournesol. La viscosité longitudinale est estimée à partir de l'amplitude reçue dans une seule cuve.

Zhe *et al.* [118] ont montré que les valeurs de  $B/A$  d'une huile ramifiée ou hyper-branchée ( $B/A = 11,3$ ,  $c = 1361,2$  m/s) sont supérieures à celles d'une huile linéaire ( $B/A = 9,40$ ,  $c = 1359,5$  m/s) à même concentration en silicone (8 g/100 mL), et que ces mêmes valeurs augmentent lorsque le poids moléculaire d'une huile hyper-branchée augmente. Nous allons alors nous intéresser à la structure moléculaire des huiles étudiées. L'huile de ricin est composée à environ 90% d'acide ricinoléique  $C_{18}H_{34}O_3$ . L'huile de tournesol est composée d'environ 68% d'acide linoléique  $C_{18}H_{32}O_2$  et 19% d'acide oléique  $C_{18}H_{34}O_2$ . L'huile de silicone est un système linéaire de PDMS (Polydiméthylsiloxane) contenant de nombreux atomes de silicium  $-[O - Si(CH_3)_2]_n$ . Ainsi l'huile de silicone possède un poids moléculaire supérieur à l'huile de ricin, elle-même de poids moléculaire supérieur à l'huile de tournesol ( $M_{silicone} > M_{ricin} > M_{tournesol}$  avec  $M$  la masse moléculaire). En diminuant le poids moléculaire, on observe une diminution du paramètre  $B/A$  ( $B/A_{silicone} > B/A_{ricin} > B/A_{tournesol}$ ), tout à fait en accord avec les observations de Zhe *et al.*. De plus, nous pouvons également observer une diminution du paramètre visqueux  $\omega\eta_B/A$ .

### 4.2.2.3 Lien entre les hystérésis observées et la viscosité longitudinale linéaire

Nous venons de voir que les paramètres non linéaires sont peu sensibles à la viscosité dynamique de cisaillement. Nous allons vérifier à présent l'influence de la viscosité longitudinale  $\eta_A$  sur les hystérésis observées. Autant il nous semble assez naturel d'avancer que

plus un milieu homogène est compressible ( $\chi_T$  élevé,  $A$  petit), plus il présente des non-linéarités élastiques  $B/A$  importantes, comme le montre les huiles de silicone par rapport à l'eau ; autant il est plus difficile de conclure sur le coefficient non linéaire visqueux  $\omega\eta_B/A$ .

Les diagrammes instantanés dans les huiles de tournesol présentent les hystérésis les plus importantes, se traduisant par les paramètres non linéaires visqueux les plus élevés :  $\omega\eta_B/A_{ricin} < \omega\eta_B/A_{silicone} \ll |\omega\eta_B/A_{tourneol}|$ . Par ailleurs, nous avons mesuré une atténuation dans l'huile de ricin d'environ 4,8 népers/m, et 2,1 népers/m dans l'huile de tournesol. Ces atténuations nous permettent d'estimer des viscosités longitudinales  $\eta_A$  répertoriées dans le tableau 4.4. En comparant ces valeurs avec celles obtenues pour les huiles de silicone dans le tableau 4.3, on obtient globalement :  $\eta_{A,ricin} \gg \eta_{A,silicone1000cP} > \eta_{A,tourneol} > \eta_{A,silicone30000/500cP}$ . Ainsi, aucune tendance claire de dépendance des paramètres non linéaires visqueux  $\omega\eta_B/A$  ne se dessine avec les viscosités longitudinales  $\eta_A$ .

Notons toutefois que l'ensemble des atténuations  $\alpha$  mesurées dans les différentes huiles n'ont pas été faites le même jour, et montrent globalement le même ordre de grandeur (2,1 à 7,5 népers/m). La mesure de l'atténuation linéaire par absorption visqueuse requiert donc plus de soin, ne serait-ce que pour la prise en compte de la diffraction du faisceau ultrasonore.

## 4.3 Mesures DAET dans des gels viscoélastiques

Dans l'industrie, les gels sont largement utilisés pour apporter tenue et fermeté aux produits. Des solutions de polymère (gels acryliques et gommes xanthanes) ont également été mesurées par le dispositif DAET. Cette partie répertorie les résultats obtenus dans ces gels viscoélastiques.

### 4.3.1 Matériels et méthodes

#### 4.3.1.1 Préparation des échantillons

Différentes solutions de polymère ont été préparées : des gels acryliques type carbomers (Carbopol ETD 2020 de concentrations 0,2%, 0,5% et 1%), et des gommes xanthanes (Rhodicare de concentrations 0,5% et 1%). Lors de la fabrication des gels, un conservateur (Germal II) est ajouté dans le produit afin de permettre une conservation des gels sur plusieurs mois. Les gels de Rhodicare sont préparés de la manière suivante :

- dissolution de KCl en poudre dans de l'eau sous un agitateur mécanique Ystral,
- ajout en pluie de Rhodicare XC en poudre et de Germal II,
- agitation longue afin d'obtenir un gel opaque et homogène.

Les gels de Carbopol sont préparés de la manière suivante :

- dissolution de Carbopol en poudre dans de l'eau sous agitation magnétique,
- ajout en pluie de Germal II sous un agitateur Ystral,
- agitation longue afin d'obtenir un liquide clair avec peu de zones hétérogènes,
- neutralisation des gels par un ajout de solution de soude à 18%,
- agitation afin d'obtenir un gel translucide et homogène (cf. figure 4.15) pouvant contenir quelques bulles à l'intérieur,

### 4.3. MESURES DAET DANS DES GELS VISCOÉLASTIQUES

— centrifugation.

Les quantités de préparation et les temps caractéristiques (d'agitation et de pose) sont donnés dans la figure 4.14.

| Milieux        | Quantités       | Actions                            | Temps                          | Milieux       | Quantités                                                                                                                                                                   | Actions                            | Temps                        |
|----------------|-----------------|------------------------------------|--------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Rhodicare 0,5% |                 |                                    |                                | Rhodicare 1%  |                                                                                                                                                                             |                                    |                              |
|                | 245g eau        |                                    |                                |               | 245g eau                                                                                                                                                                    |                                    |                              |
|                | 1,25g KCl       | agitateur ystral                   | } 3h 1300rpm<br>petite hélice  |               | 2,5g KCl                                                                                                                                                                    | agitateur ystral                   | } 2h                         |
|                | 1,25g Rhodicare | agitateur ystral                   |                                |               | 2,5g Rhodicare                                                                                                                                                              | agitateur ystral                   |                              |
|                | 0,5g Germal II  | agitateur ystral                   |                                |               | 0,5g Germal II                                                                                                                                                              | agitateur ystral                   |                              |
| Carbopol 0,2%  |                 |                                    |                                | Carbopol 0,5% |                                                                                                                                                                             |                                    |                              |
|                | 500g d'eau      |                                    |                                |               | 500g d'eau                                                                                                                                                                  |                                    |                              |
|                | 1,00g Carbopol  | agitateur magn.                    | } 3h 330rpm<br>grande hélice   |               | 2,50g Carbopol                                                                                                                                                              | agitateur magn.                    | } 3h 330rpm<br>grande hélice |
|                | 1g Germal II    | agitateur ystral                   |                                |               | 1g Germal II                                                                                                                                                                | agitateur ystral                   |                              |
|                | 1,8g de soude   | agitateur ystral<br>centrifugation | 30min                          |               | 5,4g de soude                                                                                                                                                               | agitateur ystral<br>centrifugation | 30min                        |
| Carbopol 1%    |                 |                                    |                                | SOUDE A 18%   |                                                                                                                                                                             |                                    |                              |
|                | 250g d'eau      |                                    |                                |               | 41,0g d'eau                                                                                                                                                                 | agitateur magn.                    |                              |
|                | 2,50g Carbopol  | agitateur magn.                    | } 2h45 330rpm<br>grande hélice |               | 9,0g de NaOH                                                                                                                                                                |                                    |                              |
|                | 0,5g Germal II  | agitateur ystral                   |                                |               |                                                                                                                                                                             |                                    |                              |
|                | 5,65g de soude  | agitateur ystral<br>centrifugation | 30min                          |               | Rhodicare XC (poudre) lot MP9P01 code MP7403020827<br>Carbopol ETD 2020 (poudre) code MP 872001907<br>Germal II (poudre) code MP8740001650<br>KCl (poudre) NaOH (pastilles) |                                    |                              |

FIGURE 4.14 – Recette de fabrication des gels viscoélastiques.

Avec le concours d'Alex Poulin (LVMH Recherche, Saint-Jean de Braye), nous avons caractérisé les gels par rhéométrie standard, dont les rhéogrammes sont donnés en Annexe A. La figure A.6 y présente les valeurs de viscosité obtenues par analyse d'écoulement avec un rhéomètre à contrainte imposée AR2000. Les valeurs de viscosité à faible taux de cisaillement ( $< 0,1 \text{ s}^{-1}$ ) sont relevées dans le tableau 4.5.

| Milieux   | Concentration<br>en polymère | Masse volumique<br>$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> ) | Viscosité de<br>cisaillement (mPa.s) |
|-----------|------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Carbopol  | 0,2%                         | 1000                                           | 4503                                 |
| Carbopol  | 0,5%                         | 1000                                           | 8096                                 |
| Carbopol  | 1%                           | 1000                                           | 10560                                |
| Rhodicare | 0,5%                         | 984                                            | 90                                   |
| Rhodicare | 1%                           | 984                                            | 709                                  |

TABLE 4.5 – Table des propriétés des gels viscoélastiques testés.

Le remplissage des cuves de gel est réalisé de la même manière que pour les huiles : du gel est prélevé à la seringue dans le pot puis est versé dans la cuve par l'un des trous de remplissage. Chaque versement est suivi d'une étape de centrifugation d'une dizaine de minutes à 1000 rpm au maximum. Le processus complètement-centrifugation est arrêté dès lors qu'aucune bulle n'est visible à l'oeil nu (cf. figure 4.16).

### 4.3. MESURES DAET DANS DES GELS VISCOÉLASTIQUES

---



FIGURE 4.15 – Photographie d'un gel de Carbopol obtenu après ajout de soude, illustrant un effet Weissenberg autour de la tige de l'agitateur Ystral.

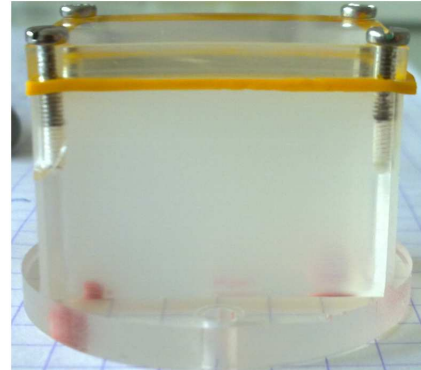


FIGURE 4.16 – Photographie d'une cuve de test remplie d'un gel Rhodicare à 0,5%.

#### 4.3.1.2 Protocole de mesures

Le protocole de mesures est quasiment identique à celui utilisé pour les huiles. Le dispositif DAET est paramétré avec une fréquence centrale de l'onde basse-fréquence de 3700 Hz et une fréquence centrale des impulsions ultrasonores de 1 MHz. Pour éviter la superposition d'échos de répétition, la fréquence de tirs est choisie alternativement à 5 ou 8 kHz selon les essais. Chaque essai est toujours le résultat d'un moyennage d'une dizaine de tirs de l'onde pompe basse-fréquence (durée totale de 10 secondes), afin d'augmenter le rapport signal sur bruit lors de l'acquisition des signaux. Nous réalisons 5 à 10 essais successifs par série (autrement dit par cuve de test).

#### 4.3.2 Résultats des mesures DAET dans les gels

Les diagrammes instantanés obtenus dans les gels Carbopol et Rhodicare montrent une allure semblable sur les figures 4.17 et 4.18. Bien que ces courbes soient un peu bruitées, on observe un diagramme de TOFM dont la pente est négative comme dans l'eau avec parfois la présence d'une légère hystérésis, et un diagramme de RAM de pente légèrement positive.

Le modèle de viscoélasticité non linéaire a été appliqué aux spectres reconstruits des signaux pression basse-fréquence et TOFM, conduisant aux diagrammes instantanés modélisés sur les figures 4.19 et 4.20. Les valeurs des paramètres non linéaires viscoélastiques sont présentées dans le tableau 4.6.

Les valeurs des paramètres non linéaires  $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$  sont similaires dans le Rhodicare et le Carbopol. Le dispositif DAET n'est donc pas sensible à la nature du polymère. Cela ne signifie pas forcément que ces paramètres ne varient pas entre ces deux gels, mais si variations il y a, elles sont trop faibles pour être perçues par la méthode DAET. Les valeurs trouvées dans les gels viscoélastiques sont très proches de celles observées dans l'eau, ce qui n'est pas surprenant puisque ces gels sont constitués à plus de 99% d'eau. Il

### 4.3. MESURES DAET DANS DES GELS VISCOÉLASTIQUES

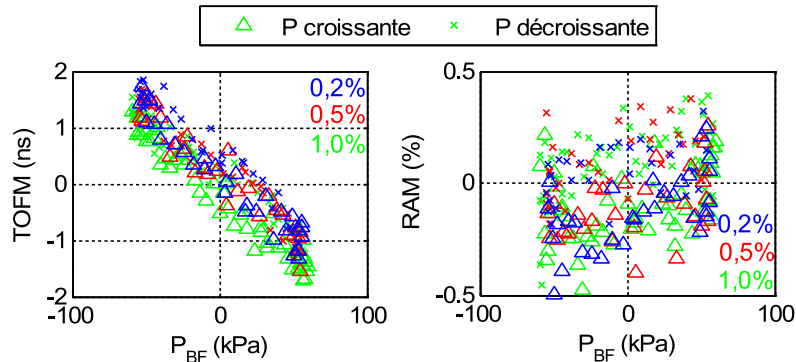


FIGURE 4.17 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans des gels de Carbopol de différentes concentrations en polymère : 0,2% ( $\Delta$ ), 0,5% ( $\Delta$ ) et 1,0% ( $\Delta$ ).

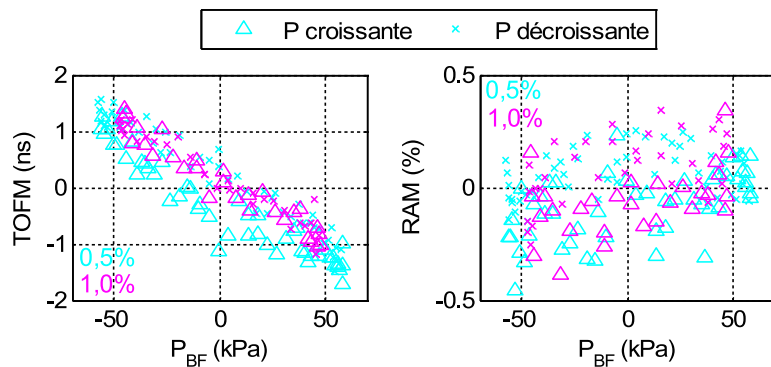


FIGURE 4.18 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans des gels de Rhodicare de différentes concentrations en polymère : 0,5% ( $\Delta$ ) et 1,0% ( $\Delta$ ).

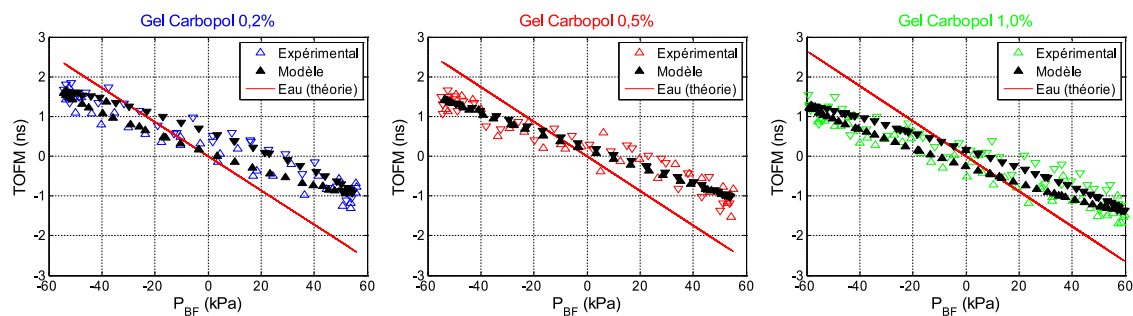


FIGURE 4.19 – Modélisation des diagrammes instantanés du TOFM dans des gels de Carbopol de différentes concentrations en polymère : 0,2%, 0,5% et 1,0%. Les triangles ( $\Delta$ ) indiquent les valeurs de pression basse-fréquence croissantes, et les triangles inversés ( $\nabla$ ) indiquent les valeurs décroissantes.

### 4.3. MESURES DAET DANS DES GELS VISCOÉLASTIQUES

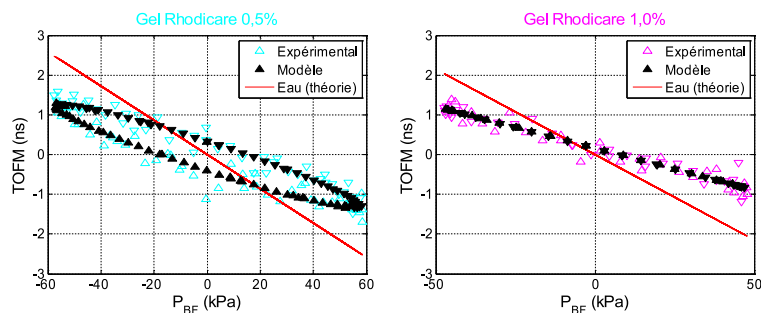


FIGURE 4.20 – Modélisation des diagrammes instantanés du TOFM dans des gels de Rhodicare de différentes concentrations en polymère : 0,5% et 1,0%. Les triangles ( $\Delta$ ) indiquent les valeurs de pression basse-fréquence croissantes, et les triangles inversés ( $\nabla$ ) indiquent les valeurs décroissantes.

| Milieux   | Concentra-<br>tion en<br>polymère | Nombre<br>de<br>séries | Vitesse<br>$c$<br>(m/s) | Module<br>$A$<br>(GPa) | Paramètre<br>$B/A$ | Paramètre<br>$\omega\eta_B/A$ |
|-----------|-----------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------|-------------------------------|
| Carbopol  | 0,2%                              | 1                      | 1531                    | 2,34                   | $5,4 \pm 1,2$      | $0,8 \pm 0,6$                 |
| Carbopol  | 0,5%                              | 4                      | $1520 \pm 4$            | $2,31 \pm 0,01$        | $5,0 \pm 0,1$      | $0,3 \pm 0,4$                 |
| Carbopol  | 1%                                | 2                      | $1524 \pm 1$            | $2,32 \pm 0,00$        | $5,2 \pm 0,1$      | $0,8 \pm 0,2$                 |
| Rhodicare | 0,5%                              | 3                      | $1526 \pm 4$            | $2,33 \pm 0,01$        | $5,2 \pm 0,3$      | $1,4 \pm 0,5$                 |
| Rhodicare | 1%                                | 3                      | $1538 \pm 3$            | $2,36 \pm 0,01$        | $5,2 \pm 0,2$      | $0,1 \pm 0,3$                 |

TABLE 4.6 – Valeurs numériques des paramètres linéaires ( $c$ ,  $A$ ) et non linéaires ( $B/A$ ,  $\omega\eta_B/A$ ) lors d'essais réalisés dans des gels viscoélastiques (entre 21 et 25°C) avec  $f_{tir}$  variant de 5 à 8 kHz. Le nombre de cuves testées (ou séries) est également présenté.

n'était pas aisé de fabriquer des gels de beaucoup plus forte concentration, notamment à cause des contraintes de dégazage que nous nous sommes données.

Au sein d'une même nature de gel, nous ne pouvons pas constater de tendance des paramètres non linéaires en fonction de la concentration en polymère, sur la gamme de concentration étudiée. Dans un fantôme acoustique composé d'hydrogel de polyacrylamide et d'albumine de sérum bovin (BSA, *bovine serum albumin*), Lafon *et al.* [119] ont cherché à étudier les variations de paramètre  $B/A$  en fonction de la concentration en BSA. Ils n'ont pas non plus observé de variation significative du paramètre  $B/A$  en variant la concentration en BSA de 3% à 9%. L'erreur de leur méthode était de 3% dans l'eau, très similaire à celle de la méthode DAET. Une méthode thermodynamique serait peut être plus précise pour discerner des variations en fonction de la concentration en polymère.

## 4.4 Suivis de cinétique

Il existe deux classes de gels dépendantes du type de connexion entre chaînes polymères : les gels chimiques et les gels physiques [120]. Les gels chimiques sont constitués d'un réseau de monomères associés entre eux par des points de réticulation de type liaisons covalentes. Le réseau formé est très stable et sa destruction irréversible, comme le polybutadiène, un caoutchouc synthétique utilisé dans la fabrication des pneus [121]. Les gels physiques présentent des nœuds de réticulation non permanents qui peuvent être des liaisons hydrogènes, des interactions coulombiennes, des hélices dans le cas de la gélatine... Ces gels sont réversibles si l'on modifie leurs conditions physico-chimiques (température, pH...). Puisque le suivi d'un processus évolutif est un réel challenge pour de nombreux secteurs industriels, la méthode DAET est à présent appliquée au suivi de la cinétique de durcissement d'un silicone (gel chimique) et de la gélification d'une gélatine (gel physique). Les paramètres linéaires et non linéaires sont mesurés et comparés durant l'expérience.

### 4.4.1 Matériels et méthodes

#### 4.4.1.1 Protocole de préparation du silicone

Le SILASTIC<sup>®</sup>S (*Dow Corning*,  $\rho=1120 \text{ kg/m}^3$ ) est un élastomère silicone ultra résistant utilisé notamment pour la construction de moules. Ce matériau bicomposant utilise une base qui polymérise à température ambiante lorsqu'elle est mélangée avec l'agent de polymérisation.

À  $t=0$ , la base (85,0 g) et l'agent polymérisant (8,5 g) sont mélangés à la spatule en respectant la proportion 100 :10. Le mélange obtenu est placé dans une enceinte sous vide quelques minutes afin de subir un dégazage permettant d'éliminer l'air contenu dans le silicone. Le remplissage de la cuve de test est fait couche par couche par le grand côté de la cuve, en dégazant régulièrement. La figure 4.21 résume le protocole expérimental appliqué lors de deux séries de test différentes. La deuxième série multiplie les étapes de remplissage par petits volumes, et le temps de débullage total est ainsi plus court permettant d'obtenir un protocole optimisé. Puisque l'eau et le Silastic ne sont pas miscibles, aucun couvercle n'est placé sur la cuve de test en PMMA. Celle-ci est alors directement plongée dans le

#### 4.4. SUIVIS DE CINÉTIQUE

réservoir d'eau après le dernier débullage.

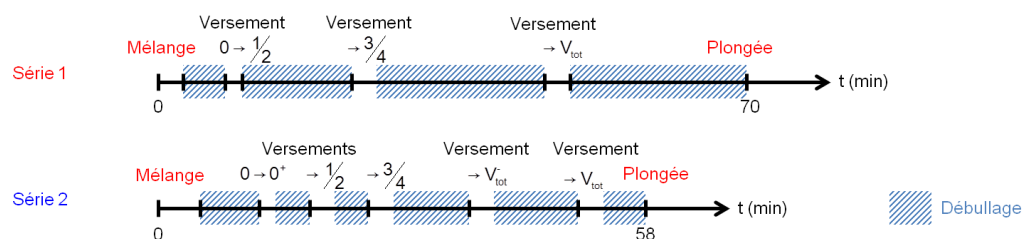


FIGURE 4.21 – Protocole expérimental appliqué à deux cuves de Silastic S : le premier dure 70 min et le second 58 min avant la plongée de la cuve de test dans le réservoir d'eau.

##### 4.4.1.2 Protocole de préparation de la gélatine

La gélatine est une gélatine porcine de type A en poudre (G2500, *Sigma Aldrich*). Elle est préparée à une concentration de 4% en diluant 16,0 g de gélatine dans 400 mL d'eau préchauffée à 50°C environ. Le versement de la gélatine en poudre se fait sous agitation magnétique. L'agitation est maintenue pendant une trentaine de minutes supplémentaires à faible vitesse, afin d'éviter que la gélatine ne mousse trop. La figure 4.22 représente l'ensemble du dispositif expérimental. Le remplissage de la cuve est fait en l'immergeant

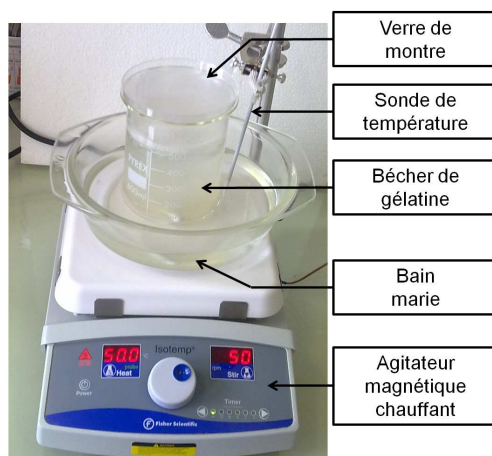


FIGURE 4.22 – Setup expérimental utilisé pour la fabrication des solutions de gélatine.

dans le bécher de gélatine. Un procédé de centrifugation (5 à 10 min à 1000 rpm) est utilisé afin d'enlever les bulles de l'échantillon. En général, deux étapes de centrifugation sont suffisantes. La température de la solution de gélatine dans le bécher (contenant la cuve de test) est alors ramenée à 33°C. À cette température, la gélatine est toujours à l'état liquide. Nous avons choisi une température basse afin d'éviter que la gélatine ne subisse un saut de température trop important lors de la trempe dans le réservoir d'eau. En effet, ce saut en température conduirait à une dilatation importante du milieu mettant à rude

épreuve l'étanchéité de la cuve : l'apparition de contraintes normales pourrait notamment faire "sauter" les bouchons de la petite cuve de test.

Quand la température est stabilisée, nous plongeons dans le réservoir d'eau, la cuve de test et un tube *Falcon* témoin contenant un prélèvement de la solution de gélatine. Un thermomètre à alcool placé dans le tube témoin nous permet d'assurer un contrôle en température. Cet échantillon témoin permet donc de :

1. connaître à tout instant la température de la gélatine pendant les mesures DAET,
2. décrire l'état de transformation physique de la gélatine.

Trois séries de gélatine ont suivi ce protocole.

### 4.4.2 Résultats DAET des suivis de cinétique

#### 4.4.2.1 Suivi d'un durcissement

Les diagrammes instantanés dans le Silastic S sont représentés sur la figure 4.23 avec une très bonne reproductibilité entre deux séries (cuves) différentes. Ils montrent la signature de non-linéarités classiques avec un diagramme linéaire pour le TOFM et un niveau de bruit pour la RAM.

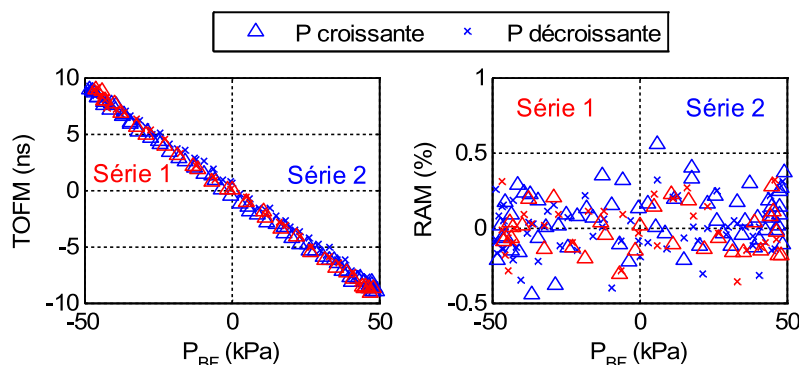


FIGURE 4.23 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans deux cuves de Silastic S en cours de prise. La première cuve a été testée avec une fréquence de tir de 5 kHz à  $t=130$  min après le mélange entre réactifs, et la seconde avec une fréquence de tir de 10 kHz à  $t=100$  min après le mélange entre réactifs.

L'aspect du Silastic S au cours de la prise est qualifié par différentes phases : coulant, collant puis durcissant. La définition de ces termes est fondée sur des observations visuelles et tactiles de l'échantillon témoin. Néanmoins, le stade intermédiaire "collant" a été introduit lors de la mesure de la série 2, et n'a donc pas été relevé pendant la série 1.

Dans ce type de protocole relatif à une transformation physique de matière, il nous a semblé intéressant de suivre également l'évolution des paramètres linéaires : temps de vol (TOF) et amplitude des impulsions ultrasonores n'ayant pas subi l'onde pompe basse-fréquence. Ces paramètres linéaires sont obtenus par comparaison entre chaque signal relevé en cours de prise et le tout premier signal mesuré (mesures relatives). La figure 4.24

#### 4.4. SUIVIS DE CINÉTIQUE

illustre le suivi de ces paramètres linéaires en fonction du degré de durcissement du Silastic. Les variations des temps de vol et des amplitudes relatives sont représentées en fonction du temps, à partir du moment où la cuve de test est plongée dans l'eau.

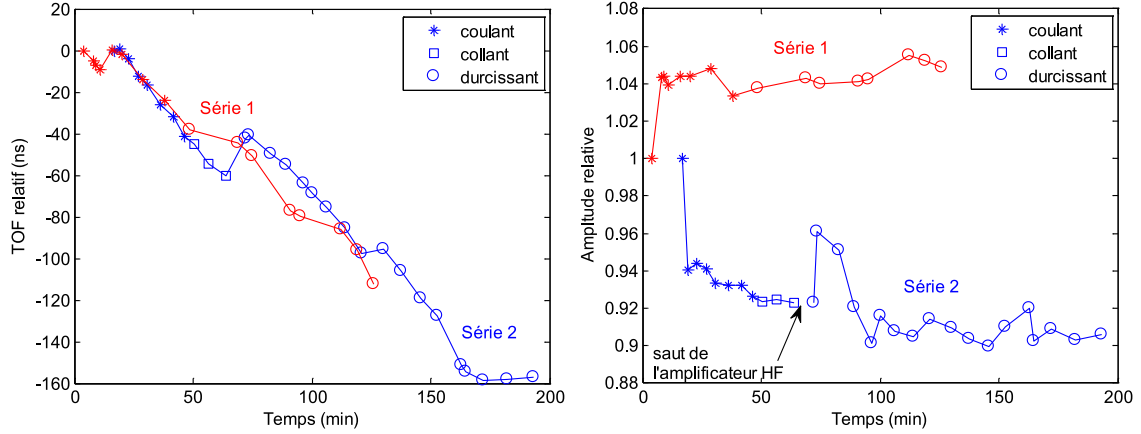


FIGURE 4.24 – Variation des paramètres linéaires : temps (vitesse) et amplitude (atténuation) de l'onde sonde ultrasonore, sans sollicitation de l'onde pompe, dans le Silastic.

Les temps de vol des séries 1 et 2 diminuent linéairement pendant les phases où le fluide est coulant, collant ou durcissant. Cette diminution signe une augmentation de la vitesse de propagation dans le Silastic, ce qui est cohérent avec une augmentation de sa rigidité. Les amplitudes relevées pendant la série 1 ne montrent pas de tendance significative, mais celles de la série 2 diminuent nettement. Durant la série 2, l'amplificateur de puissance relié au transducteur émetteur a subi un dysfonctionnement, qui a engendré un saut d'amplitude de l'émission ultrasonore. Le signal passe alors de 3 à 11 V en réception à l'oscilloscope. L'amplitude relative sur le graphique 4.24 de droite a été corrigée de ce saut, mais le pic observé au départ du stade "durcissant" reste certainement dû à ce problème expérimental. La diminution globale de l'amplitude signifie que l'atténuation augmente. Bacri *et al.* [122] ont également mesuré une augmentation d'atténuation lors d'une gélification chimique d'un gel à base de 10% de polyacrylamide. Une première augmentation brutale leur permettait de déterminer le temps de gel, puis une saturation des valeurs d'atténuation signait l'instant où le gel était complètement formé. Dans notre cas, les mesures d'atténuation sont trop bruitées pour dégager de telles tendances. En conclusion, les paramètres linéaires (temps de vol et amplitude) ont tendance à diminuer en fonction du temps, mais ne permettent pas la distinction entre les différents stades de durcissement du Silastic.

La figure 4.25 illustre le suivi des paramètres non linéaires en fonction du degré de durcissement du Silastic. Le paramètre non linéaire  $B/A$  diminue en fonction du temps sur les deux séries. Puisque  $B/A = 2\rho c(\partial c/\partial P)$ , l'augmentation de la vitesse observée précédemment dans le Silastic (cf. figure 4.24) doit être compensée par la diminution de  $(\partial c/\partial P)$ . Enfin, on peut remarquer une brisure de pente qui apparaît dès l'instant où le gel change d'état, vers un temps caractéristique proche de 50 min. Le paramètre non linéaire visqueux  $\omega\eta_B/A$  ne montre aucune tendance qui se distingue du niveau de bruit. On peut toutefois noter une augmentation supplémentaire de la variabilité du paramètre non linéaire visqueux au delà de 50 min. En conclusion, seul le paramètre  $B/A$  permet

#### 4.4. SUIVIS DE CINÉTIQUE

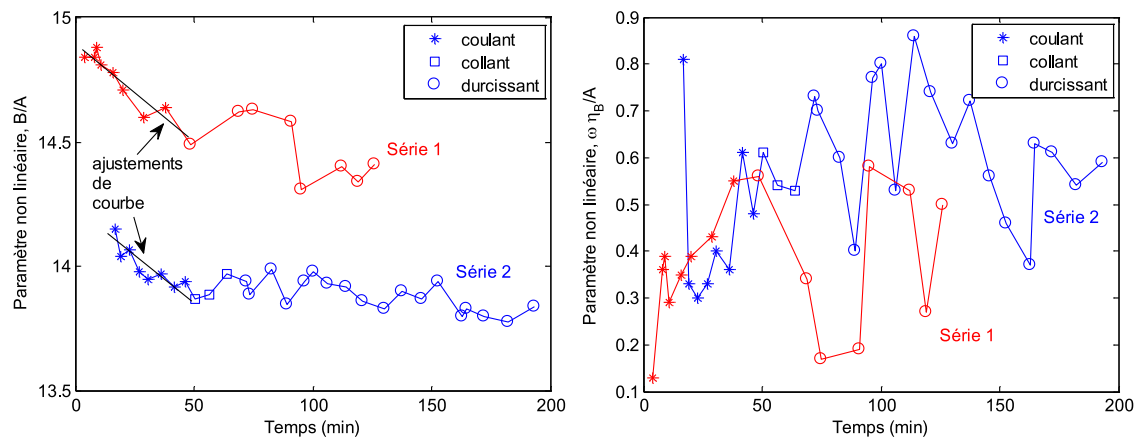


FIGURE 4.25 – Variation des paramètres non linéaires : élastique  $B/A$  et visqueux  $\omega\eta_B/A$  obtenu par l'interaction de l'onde sonde ultrasonore avec l'onde pompe dans le Silastic.

de distinguer le stade "coulant" (liquide) des autres stades de durcissement du Silastic, et présente une bonne reproductibilité entre les deux séries de mesure.

##### 4.4.2.2 Suivi d'une gélification

**Pré-estimation de la transition sol-gel** Une étape clé lors d'un processus de gélification est le repérage de la transition sol-gel, *i.e.* le passage de l'état "sol" (solution liquide) à l'état "gel" (création du réseau moléculaire). La transition sol-gel s'effectue par refroidissement du milieu. Les courbes d'évolution de la température dans la gélatine sont présentées sur la figure 4.26. La précision est de l'ordre de  $0,5^\circ\text{C}$ , ce qui ne permet pas un contrôle

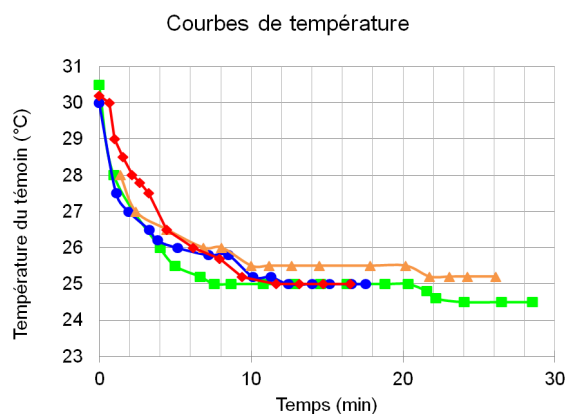


FIGURE 4.26 – Courbes de température dans différentes cuves de test contenant la gélatine.

et un suivi de la température très aisé.

Dans le cadre du projet ANR Rheactif, Guylaine Ducouret et Améline Oisel (Laboratoire PPMD, Paris) ont mesuré le suivi de gélification à l'aide d'un rhéomètre RS600

#### 4.4. SUIVIS DE CINÉTIQUE

et d'une géométrie cône-plan. Le temps de gel, déterminé par le croisement des modules élastiques et visqueux de cisaillement  $G'$  et  $G''$ , est alors estimé à 8 min (cf. Annexe B).

De manière similaire au suivi de la prise du Silastic S, nous nous servons d'observations visuelles et tactiles d'un échantillon témoin de gélatine, afin de qualifier les différentes phases de gélification : liquide (ou coulant), sirupeux (ou collant) et enfin gélatineux (ou durcissant).

**Mesures acoustiques** Les paramètres linéaires et non linéaires de la gélatine sont mesurés à partir du moment où la cuve de test est plongée dans le réservoir d'eau. Les suivis des paramètres linéaires - variations relatives du temps de vol et des amplitudes des impulsions ultrasonores - sont présentés en fonction du temps sur la figure 4.27.

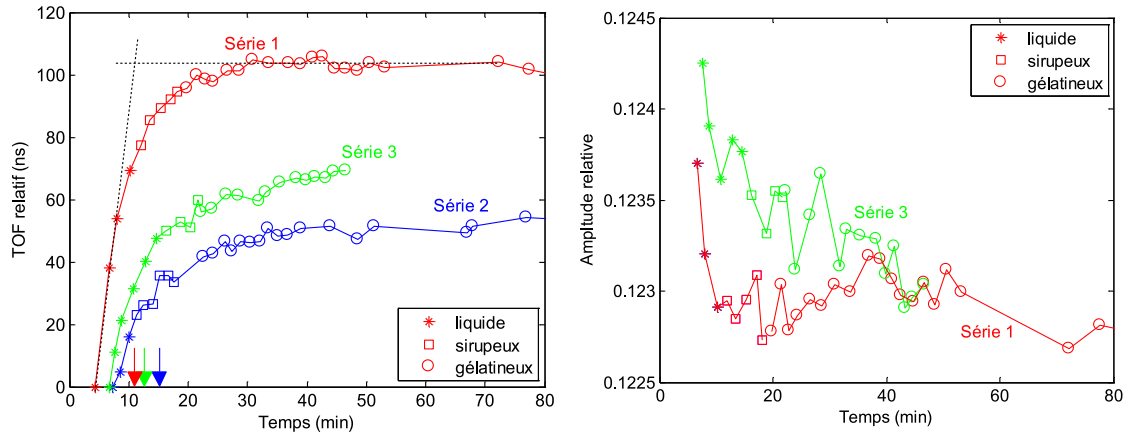


FIGURE 4.27 – Variation des paramètres linéaires : temps (vitesse) et amplitude (atténuation) de l'onde sonde ultrasonore, sans sollicitation de l'onde pompe, dans la gélatine.

Les courbes représentatives de la variation du temps de vol en fonction du temps de gélification montrent clairement une tendance reproductible. On observe une forte augmentation lors du stade "liquide" jusqu'à atteindre une valeur pratiquement constante au stade "gélatineux". On peut alors repérer un temps caractéristique de transition par régression linéaire des valeurs de TOF sur chacun des deux stades. Les temps trouvés se situent entre 10 et 20 min pour les trois séries. Ces temps caractéristiques sont légèrement supérieurs à celui mesuré en rhéométrie (8 min), mais il faut noter que le volume de gélatine considéré pendant le test rhéométrique (environ 1 mL) est bien inférieur à celui utilisé dans la méthode DAET (environ 12 mL), et que l'échantillon n'est pas immergé dans l'eau contrairement à l'essai DAET.

Les courbes représentatives des variations d'amplitude diminuent en fonction du temps pendant la phase "liquide" pour les séries 1 et 3. Pour des raisons de lisibilité, nous n'avons pas représenté la série 2 dont les valeurs sont autour de 0,120. Cette légère diminution des amplitudes témoigne d'une augmentation de l'atténuation dans la gélatine au cours de la prise, en concordance avec les observations faites par Parker et Povey [47]. Ces derniers ont pu déterminer les températures de transition sol-gel en effectuant une régression linéaire des valeurs d'atténuation au-dessus et en dessous de la zone de transition. Ces régressions

#### 4.4. SUIVIS DE CINÉTIQUE

sont plus difficiles à faire sur nos courbes d'amplitude, au vu d'un niveau élevé de bruit de mesure notamment pendant la phase gélativeuse.

Les diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans la gélatine en cours de prise sont présentés sur la figure 4.28. Les paramètres non linéaires moyens au cours de la prise sont  $B/A = 5,1 \pm 0,4$  et  $\omega\eta_B/A = 0,4 \pm 0,3$ .

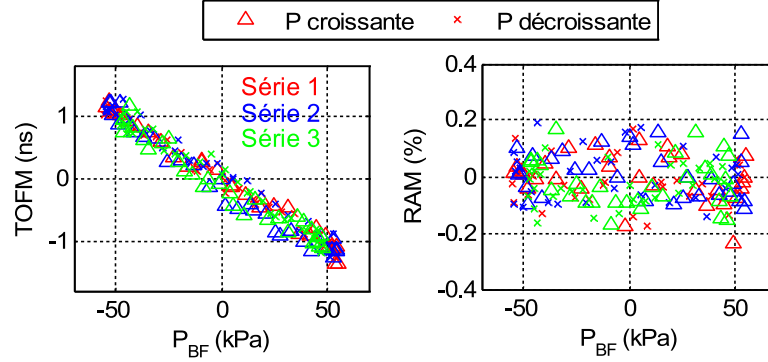


FIGURE 4.28 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans trois cuves de gélatine à 4% en cours de prise.

La figure 4.29 montre les suivis des paramètres non linéaires viscoélastiques. La reproductibilité des mesures des paramètres  $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$  est faible dans la gélatine et ne permet pas de constater de tendance significative. En effet, plusieurs facteurs influent sur

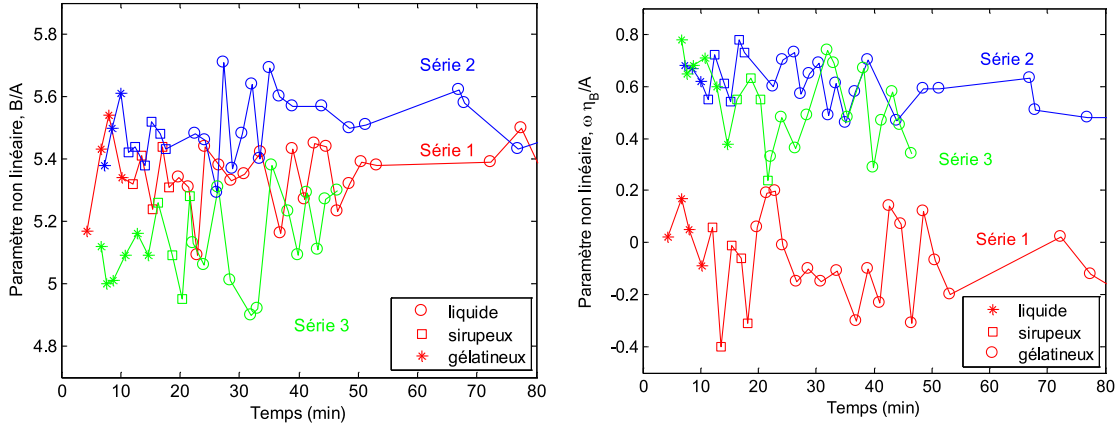


FIGURE 4.29 – Variation des paramètres non linéaires : élastique  $B/A$  et visqueux  $\omega\eta_B/A$  obtenu par l'interaction de l'onde sonde ultrasonore avec l'onde pompe dans la gélatine.

ces paramètres non linéaires. Il faudrait notamment pouvoir distinguer la contribution de la température de celle de la construction du réseau microscopique. La température est effectivement un facteur contraignant, car elle influe fortement sur les valeurs de  $B/A$ . Par exemple, le  $B/A$  de l'eau distillée varie entre : 4,2 (0°C) 5,0 (20°C) 5,4 (40°C) 5,7 (60°C) et 6,1 (80°C et plus) [92]. Contrairement à la gélatine, ce facteur n'intervient pas lors du suivi de prise du silicone, ce qui facilite la mesure de  $B/A$ .

## 4.5. CONCLUSION

---

Dans la littérature, on peut trouver quelques valeurs de paramètre  $B/A$  obtenues lors de transition sol-gel. Dans la gélatine liquide à 25°C, le paramètre  $B/A$  est donné à  $5,402 \pm 0,041$  alors qu'il vaut  $5,396 \pm 0,009$  dans la gélatine solide [115]. Dans un matériau sol-gel à base de silice type TMOS [123, 124], la variation de  $B/A$  observée est de 0,08. L'ordre de grandeur de ces variations attendues pour le paramètre  $B/A$  est donc inférieur au niveau de bruit observé.

## 4.5 Conclusion

Le dispositif DAET vient d'être appliqué à la caractérisation de différents milieux homogènes (eau, huiles et gels) en mesurant les grandeurs TOFM et RAM. Ces milieux montrent des comportements rhéo-acoustiques semblables : une droite sur le diagramme instantané du TOFM avec parfois une légère hystérésis, une RAM proche d'un niveau de bruit et enfin peu de dépendance vis-à-vis de l'amplitude de sollicitation de l'onde basse-fréquence. Ce sont là les signatures des **non-linéarités viscoélastiques classiques**. L'application du modèle de viscoélasticité non linéaire nous a permis de quantifier les réponses observées (calcul des variations du module longitudinal). On obtient alors des valeurs de paramètres non linéaires élastiques  $B/A$  inférieures à 15 avec une précision de l'ordre de 5% et visqueux  $\omega\eta_B/A$  inférieures à l'unité. Les valeurs de  $B/A$  calculées dans l'eau, les huiles et la gélatine sont en accord avec celles trouvées dans la littérature.

Nous avons étudié dans les huiles quels facteurs pouvaient influencer les valeurs de paramètres non linéaires. Ni la viscosité de cisaillement, ni la viscosité longitudinale ne semblent avoir d'influence directe sur les paramètres viscoélastiques non linéaires. En revanche, une sensibilité significative des paramètres viscoélastiques non linéaires vis-à-vis de la nature du fluide testé a pu être mise en évidence. En diminuant la masse moléculaire des huiles sondées, on observe une diminution de  $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$ .

Les études dans des gels polyacryliques (Carbopol) et des gommex xanthanes (Rhodicare), fabriqués à 99% d'eau, n'ont pas montré de sensibilité des paramètres non linéaires vis-à-vis de la nature du polymère utilisé : nous obtenons des résultats proches de ceux obtenus dans l'eau, principal constituant de ces gels. Nous ne pouvons pas non plus constater de tendance des paramètres viscoélastiques non linéaires en fonction de la concentration en polymère sur la gamme de concentration étudiée. Il aurait été intéressant de mesurer des gels plus concentrés.

Enfin, des cinétiques de gélification d'une gélatine porcine (gel physique de concentration 4%) et de durcissement d'un élastomère silicone (Silastic, gel chimique) ont été suivies en comparant systématiquement les paramètres linéaires ( $TOF$  et amplitude) avec les paramètres non linéaires ( $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$ ). Lors du suivi de gélification, les valeurs des paramètres non linéaires sont bruitées et ne montrent pas de tendance significative. Les variations de la température pendant la gélification affectent complètement les variations de  $B/A$ . En revanche, nous pouvons observer une diminution progressive de l'amplitude des impulsions dans la gélatine. Une augmentation du  $TOF$  suivie d'un palier de stabilisation nous permet de déterminer un temps caractéristique de gélification entre 10 et 20 min selon les séries, assez proche de celui trouvé en rhéologie.

Lors du suivi de durcissement du silicone, les paramètres linéaires ( $TOF$  et amplitude)

#### 4.5. CONCLUSION

---

ont tendance à diminuer en fonction du temps, mais ne permettent pas la distinction des différents stades de durcissement du Silastic. En revanche, le paramètre  $B/A$  montre une première pente négative pendant la phase liquide, puis une pente beaucoup plus faible, voire une stabilisation ensuite. Il permet ainsi de distinguer le stade "liquide-coulant" des autres stades en présentant une bonne reproductibilité entre deux séries présentées. Le suivi des paramètres non linéaires représente donc une mesure complémentaire à celle des paramètres linéaires.

## Chapitre 5

# Mesures DAET dans des milieux hétérogènes

### Sommaire

---

|            |                                                                  |            |
|------------|------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5.1</b> | <b>Caractérisation de milieux granulaires saturés en eau</b>     | <b>118</b> |
| 5.1.1      | Matériels et méthodes                                            | 118        |
| 5.1.2      | Résultats des mesures DAET dans des billes saturées d'eau        | 120        |
| <b>5.2</b> | <b>Caractérisation de milieux granulaires à base de gélatine</b> | <b>133</b> |
| 5.2.1      | Préparation des échantillons                                     | 133        |
| 5.2.2      | Mesures DAET                                                     | 134        |
| <b>5.3</b> | <b>Caractérisation de billes pleines et creuses</b>              | <b>141</b> |
| 5.3.1      | Matériels et méthodes                                            | 142        |
| 5.3.2      | Caractérisation des billes de silice pleines                     | 143        |
| 5.3.3      | Caractérisation des billes de silice creuses                     | 144        |
| <b>5.4</b> | <b>Étude préliminaire sur les poudres sèches</b>                 | <b>147</b> |
| 5.4.1      | Matériels et méthodes                                            | 147        |
| 5.4.2      | Résultats des mesures DAET dans les poudres sèches               | 149        |
| <b>5.5</b> | <b>Étude préliminaire sur les mousses</b>                        | <b>150</b> |
| 5.5.1      | Matériels et méthodes                                            | 150        |
| 5.5.2      | Résultats des mesures DAET dans les mousses                      | 150        |
| <b>5.6</b> | <b>Conclusion</b>                                                | <b>152</b> |

---

L'industrie cosmétique recouvre une grande variété de matériaux complexes, auxquels nous nous sommes intéressés dans ce chapitre. Ces fluides multiphasiques sont utilisés pour la fabrication des émulsions, mousses, suspensions et milieux granulaires. Les propriétés viscoélastiques sont l'une des grandeurs aidant à la formulation de ces produits, visant des textures bien spécifiques voire des usages optimisés (facilité de sortie d'un tube, d'étalement...). Ces fluides complexes sont omniprésents et utilisés dans de nombreuses applications, de la géophysique à l'industrie agroalimentaire. Leur caractéristique commune est l'échelle mésoscopique de leurs composants qui joue un rôle clé dans les propriétés dynamiques du milieu [125]. Les structures internes, et les interactions entre elles, gouvernent les réponses mécaniques à des contraintes externes, et par conséquent les comportements rhéologiques [28].

La méthode DAET a déjà montré un intérêt et une sensibilité lors de la caractérisation de milieux complexes : milieux granulaires [60, 126], solutions de microbulles encapsulées [61, 127], solides endommagés comme des échantillons de roches [62, 104, 128], des os [59, 129], des métaux [63] et du béton [65].

Les milieux granulaires, des poudres aux microbilles, largement présents en cosmétique, font l'objet de l'étude particulière que nous présentons dans ce chapitre. Dans un premier temps, nous étudierons des milieux granulaires constitués de billes de différentes tailles et dans des fluides saturants de différentes natures (eau et gélatine). La méthode sera ensuite appliquée à des milieux constitués d'air : des billes creuses de quelques micromètres de diamètre, des poudres et des mousses.

### 5.1 Caractérisation de milieux granulaires saturés en eau

Avant de rapporter l'ensemble des expérimentations, il semble important de rappeler un point commun aux milieux granulaires : les propriétés mécaniques de ces milieux varient fortement en fonction de la configuration adoptée par les grains lors d'une mesure. La caractérisation exacte de leurs propriétés est alors rendue difficile et peut induire une grande variabilité dans les résultats obtenus. L'état initial mécanique de l'échantillon granulaire est déterminant pour la mesure. Les conditions expérimentales jouent donc un tel rôle dans la caractérisation des propriétés non linéaires des matériaux, qu'au risque d'alourdir la lecture, une description des conditions de préparation de chaque expérience est donnée.

#### 5.1.1 Matériels et méthodes

##### 5.1.1.1 Préparation des échantillons de billes de verre

Les échantillons granulaires sont constitués de billes de verre de différentes tailles saturées en eau. Les billes pleines de verre, fournies par *Mineralex*, ont une masse volumique spécifique de  $\rho_{billes} = 2,6 \text{ g/cm}^3$  et existent sous différents diamètres :

- 50-100  $\mu\text{m}$ , soit un diamètre moyen de 75  $\mu\text{m}$ ,
- 200-300  $\mu\text{m}$ , soit un diamètre moyen de 250  $\mu\text{m}$ ,
- 400-800  $\mu\text{m}$ , soit un diamètre moyen de 600  $\mu\text{m}$ .

## 5.1. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES SATURÉS EN EAU

Nous avons choisi des tailles de billes ne dépassant pas  $600\ \mu\text{m}$  de diamètre moyen, afin de pouvoir considérer un milieu effectif global devant la longueur d'onde ultrasonore.

Afin de préparer le milieu granulaire, la cuve de test est tout d'abord immergée dans un bécher d'eau filtrée et débullée sous enceinte à vide. Nous versons des billes de verre progressivement dans la cuve par les deux trous de remplissage. S'ensuit une étape de centrifugation de 5 minutes afin d'enlever les bulles d'air potentiellement présentes entre les billes. Les étapes de versement-centrifugation sont réalisées entre 5 et 10 fois suivant les cuves. Après la dernière centrifugation, la cuve est retournée pour être positionnée dans le "bon" sens, *i.e.* le sens d'installation pour procéder à la mesure DAET. Cette dernière étape crée un empilement désordonné des billes avant la mesure.

La masse volumique du milieu granulaire  $\rho_{\text{milieu}}$  est calculée par le rapport de la masse du milieu granulaire et du volume de cuve ( $12,6\ \text{cm}^3$ ). Puis, les compacités sont définies comme le rapport entre le volume occupé par les grains et celui occupé par l'ensemble du milieu granulaire. En général, les milieux granulaires ordonnés les plus compacts présentent des compacités de 0,74 (empilement cubique à faces centrées). Les milieux désordonnés ont une compacité variant de 0,56 (*random loose packing*, arrangement aléatoire lâche) à 0,64 (*random close packing*, arrangement aléatoire dense). Ces grandeurs sont résumées dans le tableau 5.1 pour les milieux testés. On observe des compacités globalement autour de 56% pour les trois tailles de billes, garantissant des milieux très faiblement compactés.

| Milieux                                  | Nombre<br>de séries | Masse volumique<br>$\rho_{\text{milieu}}$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) | Compacité<br>$C_{\text{milieu}}$ |
|------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Billes $75\ \mu\text{m}$ saturées d'eau  | 1                   | $1903 \pm 31$                                                        | $(56,4 \pm 1,9)\%$               |
| Billes $250\ \mu\text{m}$ saturées d'eau | 2                   | $1890 \pm 24$                                                        | $(55,6 \pm 1,5)\%$               |
| Billes $600\ \mu\text{m}$ saturées d'eau | 2                   | $1854 \pm 15$                                                        | $(53,4 \pm 1,0)\%$               |

TABLE 5.1 – Valeurs des masses volumiques apparentes et compacités des milieux granulaires.

### 5.1.1.2 Protocole de mesures DAET

La fréquence centrale de l'onde pompe basse-fréquence est systématiquement de 3700 kHz. Celle de l'onde sonde ultrasonore est de 900 kHz dans les billes de diamètres 75 et 250  $\mu\text{m}$ , et 600 kHz le plus souvent dans les billes de 600  $\mu\text{m}$ . La fréquence de tir des impulsions est de 5 kHz, à part quelques essais réalisés à 10 kHz.

Comme au chapitre précédent, chaque essai DAET réalisé est le résultat d'un moyennage d'une dizaine de tirs de l'onde pompe afin d'augmenter le rapport signal sur bruit des signaux enregistrés. Chaque série (cuve de test) est testée au minimum pendant 3 essais avec les mêmes conditions expérimentales afin d'évaluer la répétabilité de la mesure. Enfin, nous varions l'amplitude maximale de l'onde pompe, le plus souvent entre 80 et 430 mV, ce qui induit des variations de sollicitation de 10 à 65 kPa environ.

### 5.1.2 Résultats des mesures DAET dans des billes saturées d'eau

Nous présentons les résultats des expériences DAET dans les billes saturées d'eau en variant différents paramètres : protocole de préparation, taille de billes, confinement du milieu et amplitude de sollicitation. Tout d'abord, nous montrons l'influence du protocole de préparation lors de la présentation des résultats DAET sur deux séries de billes de même taille soumises à une même amplitude de sollicitation. Ensuite la variation de taille des billes et la présence du couvercle de la cuve de test sont étudiées. Enfin, nous nous intéressons à l'influence de l'amplitude de sollicitation de l'onde pompe.

#### 5.1.2.1 Reproductibilité de la mesure

**Résultats sur deux séries** Nous réalisons des mesures DAET dans deux cuves de billes de  $250\ \mu\text{m}$  de diamètre moyen, avec une amplitude de sollicitation de l'onde pompe basse-fréquence proche de 50 kPa (350 mV envoyé à l'amplificateur du pot vibrant). Les diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM sont présentés sur la figure 5.1.

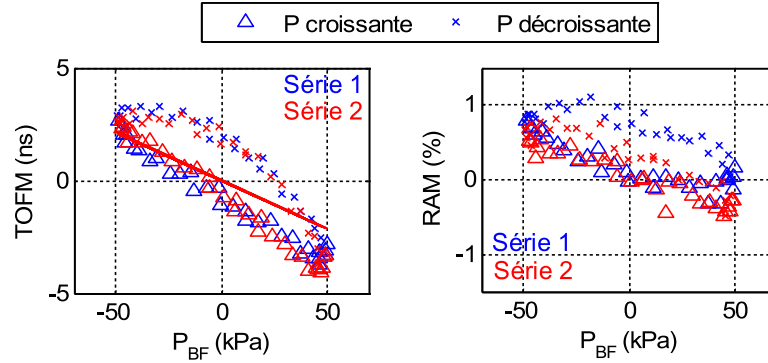


FIGURE 5.1 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans des billes de verre de diamètre moyen  $250\ \mu\text{m}$  saturées d'eau à  $25^\circ\text{C}$  avec  $f_{tir} = 5\ \text{kHz}$ .

Ces deux diagrammes diffèrent des réponses obtenues dans les fluides homogènes, présentées dans le chapitre précédent : le diagramme instantané du TOFM présentait souvent une droite voire une ellipse ; quant au diagramme instantané de la RAM, très peu de tendances significatives se dégagèrent dans un niveau de bruit entre 0,2% et 0,5%. Ces diagrammes montrent à présent, avec une bonne reproductibilité entre les deux séries, les signatures de non-linéarités viscoélastiques *non classiques*. Nous pouvons en effet observer une hystérèse significative sur la courbe du TOFM, une légère asymétrie entre les phases de compression ( $P_{BF} > 0$ ) et dilatation ( $P_{BF} < 0$ ), et enfin un léger offset. La RAM se distingue du niveau de bruit en montrant des niveaux atteignant 1% en valeur positive et un offset important. Le diagramme de la RAM nous apprend que le milieu est globalement plus "transparent" ( $RAM > 0$  majoritairement). Toutefois, en dynamique, le milieu aurait une tendance à absorber dans les phases de compression ( $RAM < 0$ ) et inversement être transparent en dilatation. La dissipation dans ce milieu est probablement importante due à une friction entre les grains.

## 5.1. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES SATURÉS EN EAU

Après suréchantillonnage puis rephasage des signaux de pression basse-fréquence et du TOFM (partie 3.3.2), nous obtenons les spectres fréquentiels reconstruits sur la figure 5.2. Le spectre reconstruit du TOFM présente alors en plus de la fréquence fondamentale ( $f_{BF}$ ), une harmonique à  $2f_{BF}$  et une composante continue (offset).

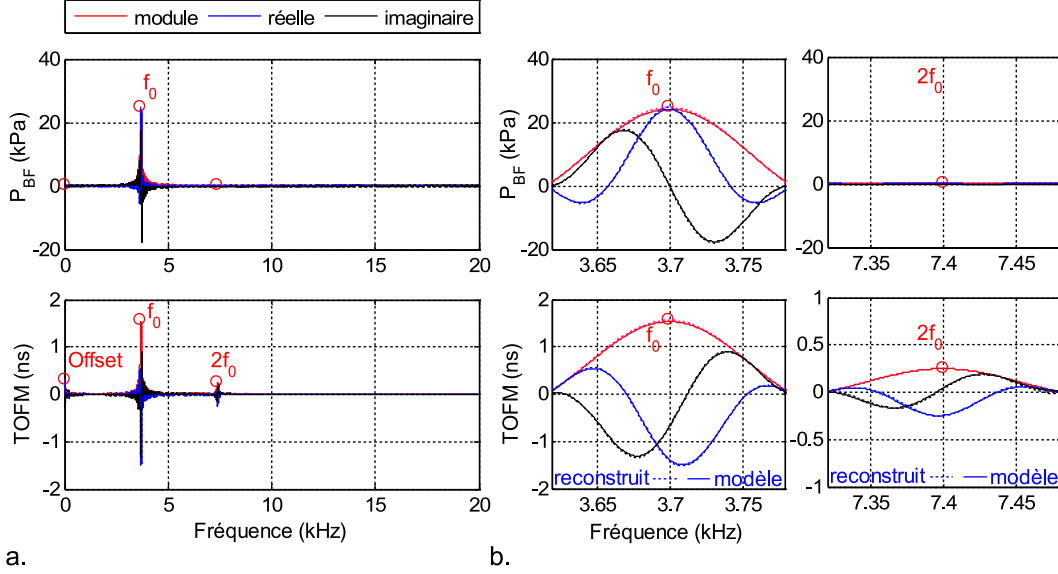


FIGURE 5.2 – Spectres finaux reconstruits (en pointillé) et spectres modélisés (en trait continu) de la pression basse-fréquence (en haut) et du TOFM (en bas) dans une cuve remplie de billes de verre de  $250\ \mu\text{m}$  saturées d'eau (Série 1). La partie (b) est un agrandissement de la partie (a) autour de la fréquence fondamentale  $f_{BF}$  (ou  $f_0$ ) et de l'harmonique  $2f_{BF}$ . Le calcul des paramètres non linéaires est fait à partir du spectre reconstruit du TOFM et permet d'obtenir le spectre modélisé.

L'application du modèle de viscoélasticité non linéaire développé dans le chapitre 3 permet d'estimer, à partir des deux harmoniques du spectre reconstruit du TOFM, les modules non linéaires complexes à l'ordre quadratique  $B^*$  et à l'ordre cubique  $C^*$ . Ce modèle conduit aux diagrammes instantanés modélisés de la figure 5.3, montrant une bonne concordance entre les données expérimentales et modélisées avec deux harmoniques.

Le tableau 5.2 résume les valeurs des paramètres non linéaires extraits du TOFM sur l'ensemble des deux cuves. Les valeurs des paramètres non linéaires à l'ordre quadratique sont bien plus élevées que celles trouvées dans les milieux homogènes ( $B/A < 15$  et  $\omega\eta_B/A < 1$ ). La présence de l'hystérésis, quantifiée par  $\omega\eta_B/A$ , signe de fortes non-linéarités non classiques, et un TOFM en avance sur  $P_{BF}$ . La valeur du paramètre élastique cubique  $C/A$  est significative, mais celle du paramètre visqueux cubique  $\omega\eta_C/A$  n'est pas pertinente (écart-type supérieur à la valeur moyenne). Lorsque les deux séries sont rassemblées, les incertitudes calculées sur tous les paramètres non linéaires sont assez élevées notamment en raison d'une évolution pendant la mesure de la série 2.

## 5.1. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES SATURÉS EN EAU

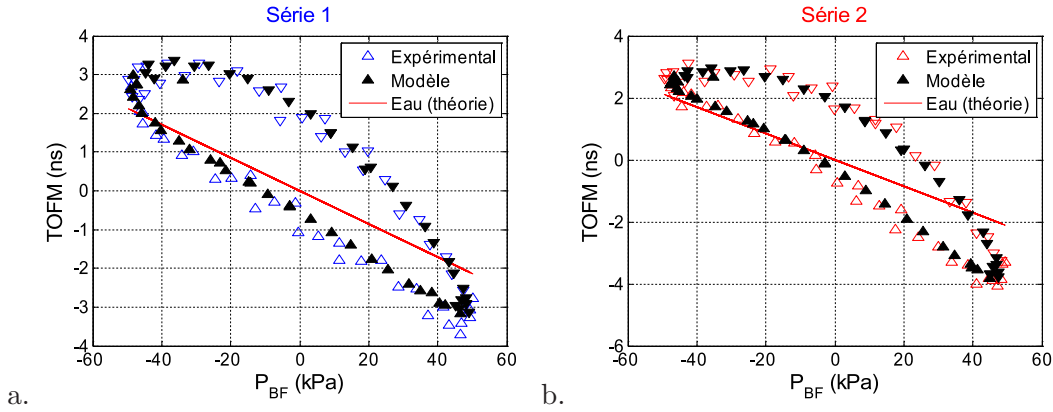


FIGURE 5.3 – Modélisation des diagrammes instantanés du TOFM dans les billes de verre de  $250\ \mu\text{m}$  saturées d'eau. Les triangles droits ( $\triangle$ ) et inversés ( $\nabla$ ) indiquent respectivement les valeurs de pression basse-fréquence croissantes et décroissantes.

| Billes $250\ \mu\text{m}$<br>saturées d'eau | Vitesse<br>$c$<br>(m/s) | Module<br>$A$<br>(GPa) | Paramètre<br>$B/A$ | Paramètre<br>$\omega\eta_B/A$ | Paramètre<br>$C/A$<br>( $\times 10^6$ ) | Paramètre<br>$\omega\eta_C/A$<br>( $\times 10^6$ ) |
|---------------------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Cuve 1                                      | 1925                    | 7,04                   | 50,9<br>$\pm 3,2$  | 24,1<br>$\pm 0,9$             | 2,35<br>$\pm 0,30$                      | -0,30<br>$\pm 0,36$                                |
| Cuve 2                                      | 1918<br>$\pm 7$         | 7,03<br>$\pm 0,07$     | 60,4<br>$\pm 13,4$ | 21,9<br>$\pm 2,0$             | 3,90<br>$\pm 0,71$                      | 0,11<br>$\pm 0,14$                                 |
| Moyenne<br>des cuves                        | 1921<br>$\pm 5$         | 7,04<br>$\pm 0,01$     | 55,7<br>$\pm 9,7$  | 23,0<br>$\pm 1,6$             | 3,13<br>$\pm 1,10$                      | 0,38<br>$\pm 0,97$                                 |

TABLE 5.2 – Valeurs numériques des paramètres linéaires ( $c$  et  $A$ ) et non linéaires à l'ordre quadratique ( $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$ ) et cubique ( $C/A$  et  $\omega\eta_C/A$ ) dans des billes de verre ( $250\ \mu\text{m}$ ) saturées d'eau.

**Rôle de l'état initial du milieu granulaire lâche : compaction progressive** La figure 5.4 montre des diagrammes instantanés obtenus à différents instants dans la série 2 des billes de verre de diamètre moyen  $250\ \mu\text{m}$  saturées dans l'eau.

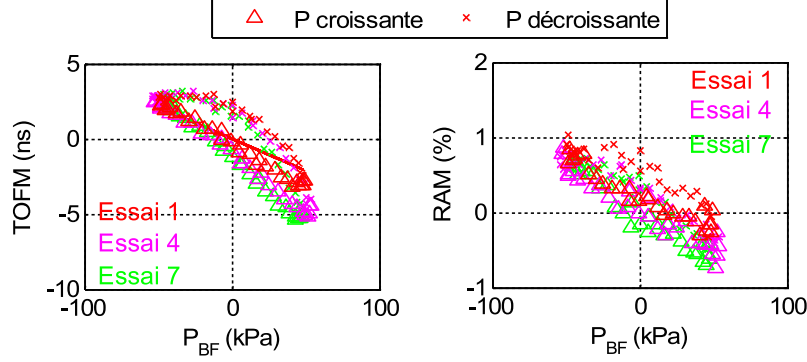


FIGURE 5.4 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM mesurés lors de trois essais (n°1, n°4 et n°7) dans la série 2 des billes de verre de diamètre  $250\ \mu\text{m}$  saturées d'eau.

Nous observons que les amplitudes maximales du TOFM augmentent au fur et à mesure des essais, notamment pendant les phases de compression ( $P_{BF} > 0$ ), et que l'offset diminue. Les diagrammes instantanés de la RAM montrent également une diminution de l'offset et une augmentation de la pente et de l'hystérésis. Les valeurs des paramètres non linéaires extraits des diagrammes du TOFM ( $B/A$ ,  $\omega\eta_B/A$ ,  $C/A$  et  $\omega\eta_C/A$ ) sont représentées sur la figure 5.5, confirmant quantitativement ces tendances avec des coefficients de corrélations très significatifs.

Ce caractère évolutif de la série 2 est lié à un protocole de préparation différent. La cuve a été remplie par versements successifs de billes. Chaque versement de 1 mL environ est suivi d'une étape de débullage de plus de 30 min. Le temps total de préparation de la cuve par versement-débullage a duré environ 17 h, ce qui nous assure la préparation d'un milieu lâche et sans bulle d'air. L'état initial du milieu granulaire est donc différent de ceux, plus compacts, obtenus par protocole de centrifugation. Ainsi, chaque essai DAET transforme et compacte le milieu lâche de la série 2 sous l'effet de l'enveloppe basse-fréquence : c'est une forme de conditionnement du milieu. Ce phénomène est corroboré par l'observation d'un offset qui a systématiquement tendance à diminuer avec les essais, et d'une vitesse ultrasonore linéaire qui augmente globalement (légère diminution du TOF linéaire). L'augmentation du nombre de contacts entre billes induirait donc une augmentation de l'élasticité et de la dissipation non linéaire de ce milieu.

Notons que les phénomènes de compaction sont influencés par la taille des billes. Nous avons également observé des phénomènes de compaction dans la cuve de billes de diamètre  $75\ \mu\text{m}$ , signés par une diminution notable de l'offset sur le TOFM et la RAM, allant d'un offset positif à un offset négatif. En revanche, quasiment aucune compaction n'est observée dans les billes de diamètre  $600\ \mu\text{m}$ . Ces observations sont confortées par celles de Claude Insera [130], qui trouve des cinétiques de compaction plus rapides dans des billes de plus petites tailles.

La méthode DAET est donc sensible au niveau de compactage initial et progressif d'un

## 5.1. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES SATURÉS EN EAU

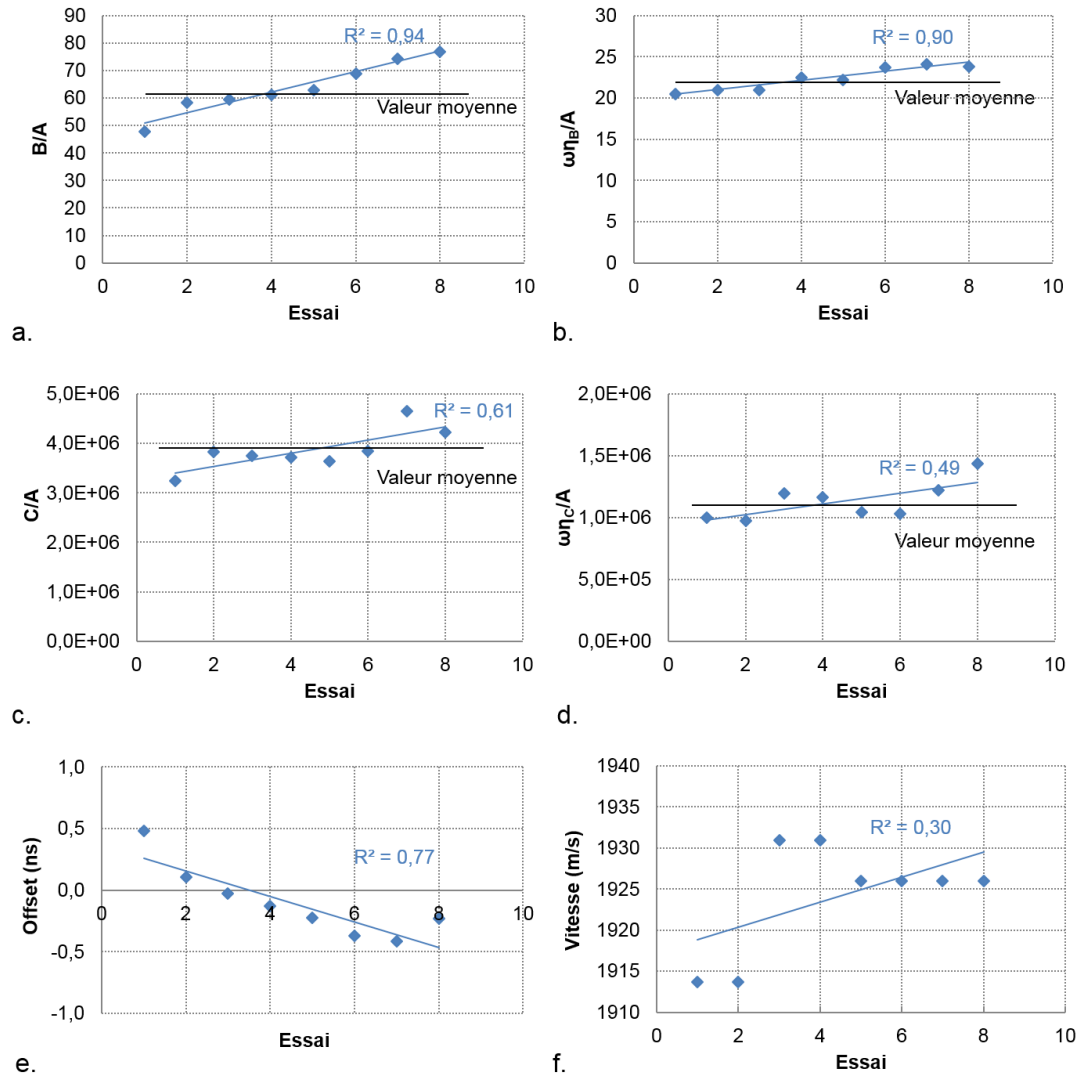


FIGURE 5.5 – Évolution des paramètres non linéaires quadratiques ( $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$ ) et cubiques ( $C/A$  et  $\omega\eta_C/A$ ), ainsi que l'offset en fonction du nombre d'essai réalisé, mettant en exergue un compactage progressif du milieu. La vitesse linéaire mesurée à chaque essai est également indiquée.

## 5.1. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES SATURÉS EN EAU

milieu granulaire. L'étape de dégazage étant à la fois nécessaire et délicate, par la suite, toutes les cuves seront préparées par centrifugation afin d'éviter un effet de conditionnement trop important du milieu par l'onde pompe. Enfin, la reproductibilité des paramètres non linéaires viscoélastiques est tout à fait satisfaisante pour des milieux présentant de si fortes non-linéarités.

### 5.1.2.2 Influence de la taille des billes

Étudier l'influence de la taille des microbilles est incontournable en acoustique<sup>1</sup>. Des mesures DAET complémentaires ont été réalisées, pour une même amplitude de sollicitation basse-fréquence (350 mV en consigne), en variant le diamètre des billes de verre : 75  $\mu m$  (cf. figure 5.6) et 600  $\mu m$  (cf. figure 5.7).

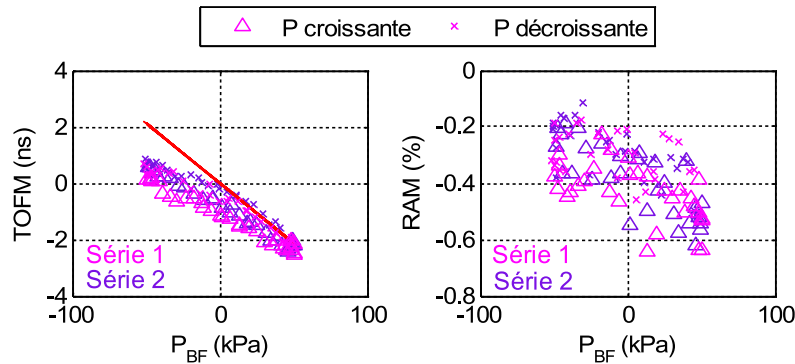


FIGURE 5.6 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans des billes de verre de diamètre moyen 75  $\mu m$  saturées d'eau avec  $f_{tir} = 5 kHz$  et  $f_{US} = 900 kHz$ .

Une seule cuve de billes de 75  $\mu m$  a été remplie, mais nous représentons deux diagrammes instantanés sur la figure 5.6 correspondant d'une part à la série initiale mesurée après un protocole de remplissage par centrifugation (Série 1), et d'autre part, une série obtenue après avoir retourné cette même cuve de test pour réarranger le milieu (Série 2).

Les deux séries de billes de 600  $\mu m$  de la figure 5.7 ont été réalisées de manière indépendante dans deux cuves distinctes. Les diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM sont reproductibles pour les deux tailles de billes.

La figure 5.8 synthétise les diagrammes obtenus pour les trois tailles de billes. Il est difficile de dégager visuellement une tendance générale. Les valeurs des paramètres non linéaires extraites des diagrammes instantanés des billes de 75 et 600  $\mu m$  sont résumées dans le tableau 5.3, auxquelles sont ajoutées les valeurs concernant les billes de 250  $\mu m$  du tableau 5.2.

Les valeurs des paramètres non linéaires les plus élevées sont observées pour les billes de 250  $\mu m$ . Pris indépendamment les uns des autres, les paramètres non linéaires obtenus ne montrent pas de tendance significative en fonction de la taille des billes. Mais il est

1. Même si on travaille avec une onde sonde en transmission, les effets de diffusion avant existent (Rapport de la longueur d'onde sur la taille des billes).

## 5.1. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES SATURÉS EN EAU

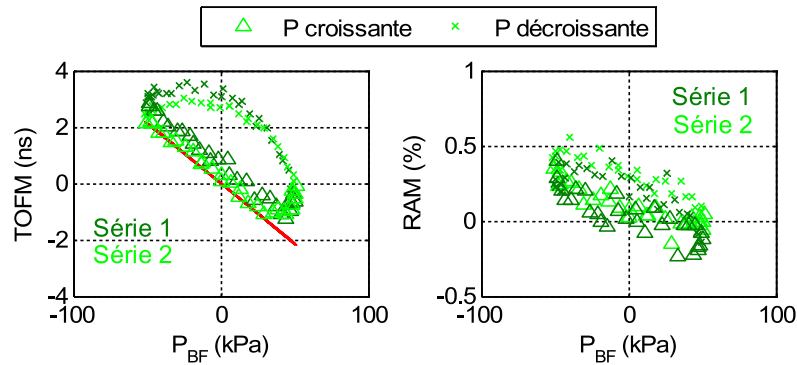


FIGURE 5.7 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans des billes de verre de diamètre moyen  $600 \mu m$  saturées d'eau avec  $f_{tir} = 5 kHz$ ,  $f_{US}$  est pris à  $900 kHz$  pour la Série 1 et  $600 kHz$  pour la Série 2. Notons que le choix d'une fréquence de  $600 kHz$  au lieu de  $900 kHz$  induit de légères variations du paramètre  $B/A$  de l'ordre de  $4\%$  et de l'ordre de  $6\%$  pour le paramètre  $\omega\eta_B/A$ .

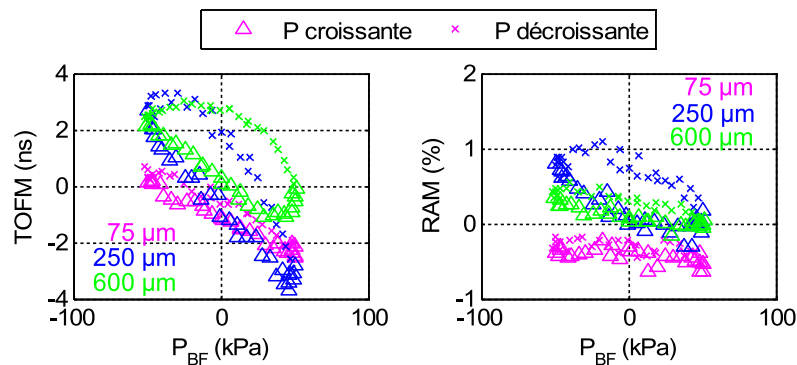


FIGURE 5.8 – Superposition des diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans des billes de verre de différents diamètres moyens saturées d'eau.

| Milieux                              | Vitesse<br>$c$<br>(m/s) | Module<br>$A$<br>(GPa) | Paramètre<br>$B/A$ | Paramètre<br>$\omega\eta_B/A$ | Paramètre<br>$C/A$<br>( $\times 10^6$ ) | Paramètre<br>$\omega\eta_C/A$<br>( $\times 10^6$ ) |
|--------------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Billes $75 \mu m$<br>saturées d'eau  | 1876                    | 6,69                   | 21,1<br>$\pm 2,1$  | 5,5<br>$\pm 0,5$              | 0,42<br>$\pm 0,06$                      | -0,06<br>$\pm 0,17$                                |
| Billes $250 \mu m$<br>saturées d'eau | 1921<br>$\pm 5$         | 7,04<br>$\pm 0,01$     | 55,7<br>$\pm 9,7$  | 23,0<br>$\pm 1,6$             | 3,13<br>$\pm 1,10$                      | 0,38<br>$\pm 0,97$                                 |
| Billes $600 \mu m$<br>saturées d'eau | 1949<br>$\pm 17$        | 7,22<br>$\pm 0,13$     | 26,3<br>$\pm 4,5$  | 22,5<br>$\pm 0,9$             | 1,69<br>$\pm 0,44$                      | 1,84<br>$\pm 0,37$                                 |

TABLE 5.3 – Valeurs numériques des paramètres linéaires ( $c$  et  $A$ ) et non linéaires à l'ordre quadratique ( $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$ ) et cubique ( $C/A$  et  $\omega\eta_C/A$ , non significatif) dans des billes de verre saturées d'eau, pour une même valeur  $P_{BF} = 50 kPa$ .

## 5.1. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES SATURÉS EN EAU

intéressant de noter que le rapport entre le paramètre non linéaire visqueux et le paramètre non linéaire élastique,  $\frac{\omega\eta_B/A}{B/A}$ , augmente en fonction de la taille des billes : 26% (75  $\mu m$ ), 41% (250  $\mu m$ ) et 86% (600  $\mu m$ ). Ce rapport s'apparente au paramètre  $\tan \delta$  utilisé en rhéologie standard pour quantifier aussi le quotient entre parties imaginaire et réelle.

La taille des billes a une influence sur la propagation acoustique. Lorsque la taille des billes est largement inférieure à la longueur d'onde, les ondes acoustiques se propagent essentiellement dans le squelette solide du matériau [131]. L'onde pompe basse-fréquence de grande longueur d'onde se propage alors plutôt dans les billes pour les trois diamètres testés. Lorsque la taille des billes est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde (haute fréquence), les ondes se propagent principalement dans le fluide saturant. La question d'une comparaison entre la longueur d'onde de l'onde sonde ultrasonore et la taille des billes utilisées se pose alors. Le tableau 5.4 permet de comparer les valeurs de longueurs d'onde  $\lambda_{HF}$  de l'onde sonde haute fréquence rapportées au diamètre des billes  $d$ . L'onde sonde se propage alors également essentiellement dans les billes, au moins pour celles de 75  $\mu m$  ( $\lambda_{HF}/d=26$ ). Mais il semble plausible de considérer un régime haute fréquence pour les plus grands diamètres de billes et une propagation non négligeable dans le fluide saturant. En dépit des fréquences ultrasonores légèrement différentes, nous observons un rapport  $\lambda_{HF}/d$  qui diminue quand la taille des billes augmente. Ce rapport ne permet pas d'expliquer les valeurs élevées des paramètres non linéaires élastiques obtenus pour les billes de 250  $\mu m$  du tableau 5.3.

| Milieux                              | Vitesse<br>$c$<br>(m/s) | Fréquence<br>$F_{HF}$<br>(kHz) | Longueur d'onde<br>$\lambda_{HF}$<br>(mm) | Calcul<br>$\lambda_{HF}/d$ |
|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|
| Billes 75 $\mu m$<br>saturées d'eau  | 1876                    | 900                            | 1,9                                       | 26                         |
| Billes 250 $\mu m$<br>saturées d'eau | 1921<br>$\pm 5$         | 900                            | 2                                         | 8                          |
| Billes 600 $\mu m$<br>saturées d'eau | 1949<br>$\pm 17$        | 600                            | 3,2                                       | 5,5                        |

TABLE 5.4 – Paramètres de propagation acoustique ( $c$ ,  $F_{HF}$  et  $\lambda_{HF}$ ) suivant le diamètre des billes de verre utilisées dans l'eau.

### 5.1.2.3 Influence du couvercle

Une expérience additionnelle est réalisée en ôtant le couvercle et le joint de la cuve de test. La surface de la cuve est alors à l'eau libre dans le grand réservoir d'eau. La comparaison entre le cas sans couvercle (cuve ouverte) et avec couvercle (cuve fermée) est présentée pour chaque taille de billes dans les figures 5.9 à 5.11.

Les diagrammes instantanés pour les trois tailles de billes montrent une augmentation de l'amplitude maximale du TOFM et de la RAM dans le cas sans couvercle, traduisant une augmentation de la non-linéarité globale. Une diminution de l'hystérésis est également observée sur les courbes du TOFM et de la RAM pour les figures 5.9 (75  $\mu m$ ) et 5.10 (250

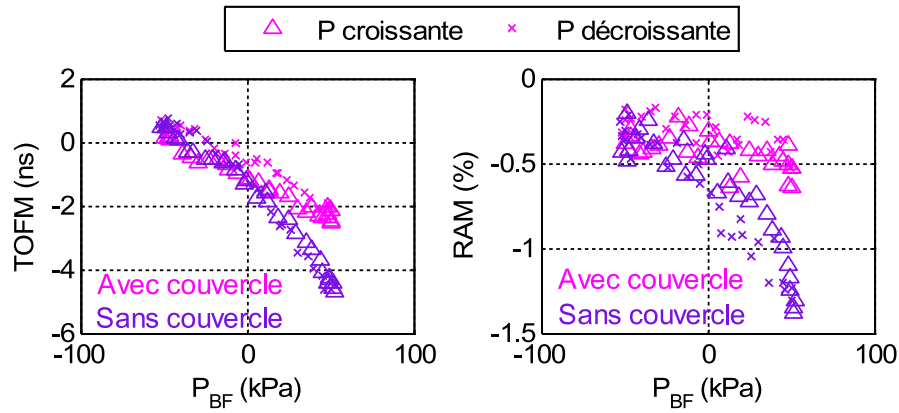


FIGURE 5.9 – Diagrammes instantanés dans une cuve fermée (avec couvercle) et ouverte (sans couvercle), dans des billes de verre de  $75 \mu m$  saturées d'eau avec  $f_{US} = 900 kHz$ .

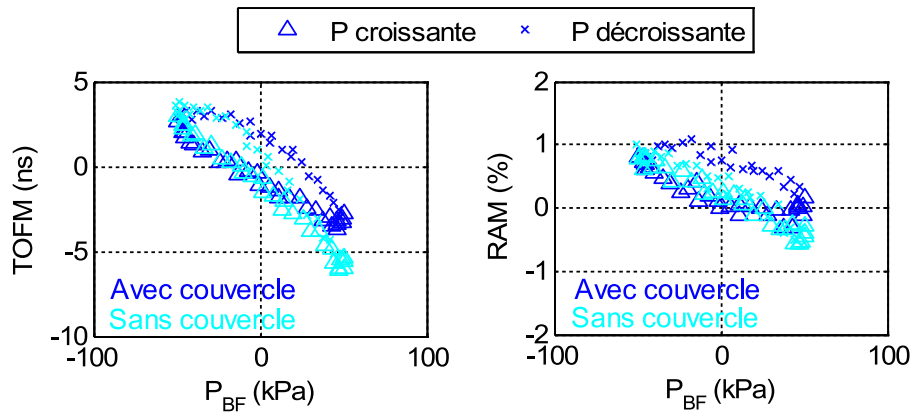


FIGURE 5.10 – Diagrammes instantanés dans une cuve fermée (avec couvercle) et ouverte (sans couvercle), dans des billes de verre de  $250 \mu m$  saturées d'eau avec  $f_{US} = 900 kHz$ .

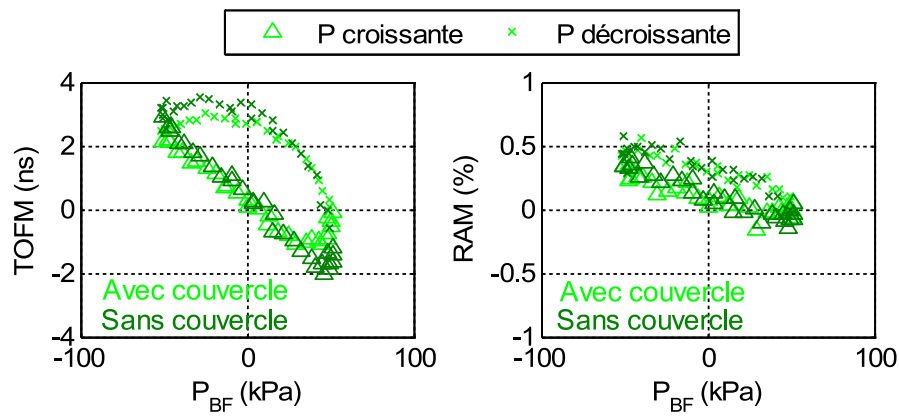


FIGURE 5.11 – Diagrammes instantanés dans une cuve fermée (avec couvercle) et ouverte (sans couvercle), dans des billes de verre de  $600 \mu m$  saturées d'eau avec  $f_{US} = 600 kHz$ .

## 5.1. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES SATURÉS EN EAU

$\mu m$ ). Une bonne reproductibilité a été obtenue dans une autre cuve de billes  $250 \mu m$  et  $600 \mu m$  (figures non présentées).

Les valeurs des paramètres non linéaires, calculées à partir du spectre du TOFM, sont résumées dans le tableau 5.5 pour une cuve ouverte. Ces valeurs sont à mettre en regard de celles obtenues dans le cas d’une cuve fermée, précédemment résumées dans le tableau 5.3. Dans la configuration d’une cuve ouverte, les paramètres non linéaires élastiques quadratique ( $B/A$ ) et cubique ( $C/A$ ) augmentent significativement (presque  $\times 2$ ) quelle que soit la taille des billes, en lien avec l’augmentation de la pente et l’incurvation observées sur le TOFM. Le paramètre non linéaire visqueux quadratique  $\omega\eta_B/A$  diminue significativement pour les tailles de billes les plus petites ( $75$  et  $250 \mu m$ ), en accord avec la diminution de l’hystérésis. Le paramètre  $\omega\eta_C/A$  reste proche d’un niveau de bruit dans les deux configurations de cuve.

| Milieux<br>(Sans Couv.)              | Vitesse<br>$c$<br>(m/s) | Module<br>$A$<br>(GPa) | Paramètre<br>$B/A$ | Paramètre<br>$\omega\eta_B/A$ | Paramètre<br>$C/A$<br>( $\times 10^6$ ) | Paramètre<br>$\omega\eta_C/A$<br>( $\times 10^6$ ) |
|--------------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Billes $75 \mu m$<br>saturées d’eau  | 1876                    | 6,69                   | 38,1<br>$\pm 5,3$  | $-0,3$<br>$\pm 0,1$           | 1,47<br>$\pm 0,24$                      | $-1,13$<br>$\pm 0,99$                              |
| Billes $250 \mu m$<br>saturées d’eau | 1922,3<br>$\pm 0,1$     | 7,02<br>$\pm 0,00$     | 79,3<br>$\pm 8,2$  | 12,1<br>$\pm 2,0$             | 4,4<br>$\pm 0,9$                        | $-1,5$<br>$\pm 0,9$                                |
| Billes $600 \mu m$<br>saturées d’eau | 1956<br>$\pm 5$         | 7,27<br>$\pm 0,04$     | 42,0<br>$\pm 4,9$  | 24,9<br>$\pm 2,2$             | 3,05<br>$\pm 0,24$                      | 1,71<br>$\pm 0,43$                                 |

TABLE 5.5 – Valeurs numériques des paramètres linéaires ( $c$  et  $A$ ) et non linéaires à l’ordre quadratique ( $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$ ) et cubique ( $C/A$  et  $\omega\eta_C/A$ ) dans des billes de verre saturées d’eau (cuve ouverte).

La configuration de cuve ouverte ou fermée influence donc significativement les paramètres viscoélastiques non linéaires. Dans la configuration d’une cuve fermée, les billes ne sont pas en contact avec le couvercle : il reste systématiquement 1 mL d’eau surnageant au dessus du lit granulaire. Dans un cas comme dans l’autre, il n’y a donc pas de problème de liberté de mouvements des microbilles.

Toutefois, dans une cuve fermée, l’amplitude de pression basse-fréquence est probablement inférieure sur les microbilles par rapport au cas d’une cuve ouverte. Au vu du rapport de la longueur d’onde basse-fréquence sur la taille de la cuve, une partie de l’énergie se propage préférentiellement dans les parois de la cuve, d’autant plus en présence du couvercle [131]. Les billes sont alors moins sollicitées par l’amplitude de pression basse-fréquence, ce qui expliquerait des niveaux de non-linéarités élastiques plus faibles dans une cuve fermée.

L’effet d’inertie des billes de  $600 \mu m$  par rapport à celles de  $75 \mu m$ , doit également limiter les différences de comportement avec et sans couvercle. Une explication complémentaire peut être liée aux effets de bords qui sont loin d’être négligeables dans une cuve de cette taille. La largeur de la cuve (plus petite dimension) correspond à 33 billes de  $600 \mu m$ . En considérant que les effets de bords sont significatifs sur les 10 à 15 premières rangées de billes, nous avons affaire à un milieu granulaire où les parois influencent la

quasi-totalité du milieu. Pour un diamètre de  $600\ \mu m$ , avec ou sans couvercle, les billes seraient donc affectées par les effets des parois de la cuve. En revanche, 80 rangées de billes de  $250\ \mu m$  pourraient être alignées dans la largeur de la cuve et même 270 pour les billes de  $75\ \mu m$ . Dans ce cas, les effets de bords peuvent être considérés comme négligeables.

### 5.1.2.4 Influence de l'amplitude de sollicitation

Dans ce chapitre, toutes les mesures DAET présentées jusqu'ici ont été réalisées à même amplitude de sollicitation de l'onde pompe basse-fréquence. Dans les milieux fortement non linéaires, les comportements mécaniques évoluent non linéairement avec l'amplitude de sollicitation. Dans ce but, des mesures DAET dans les cuves de billes de  $75\ \mu m$  et  $600\ \mu m$  sont à présent étudiées à différentes amplitudes maximales de pression basse-fréquence (de 50 à 430 mV envoyé à l'amplificateur du pot vibrant, correspondant à une variation de la pression de  $\simeq 10$  à 60 kPa). Les diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM sont présentés sur la figure 5.12 pour les billes de  $75\ \mu m$  et sur la figure 5.13 pour les billes de  $600\ \mu m$ , dans des cuves fermées et ouvertes.

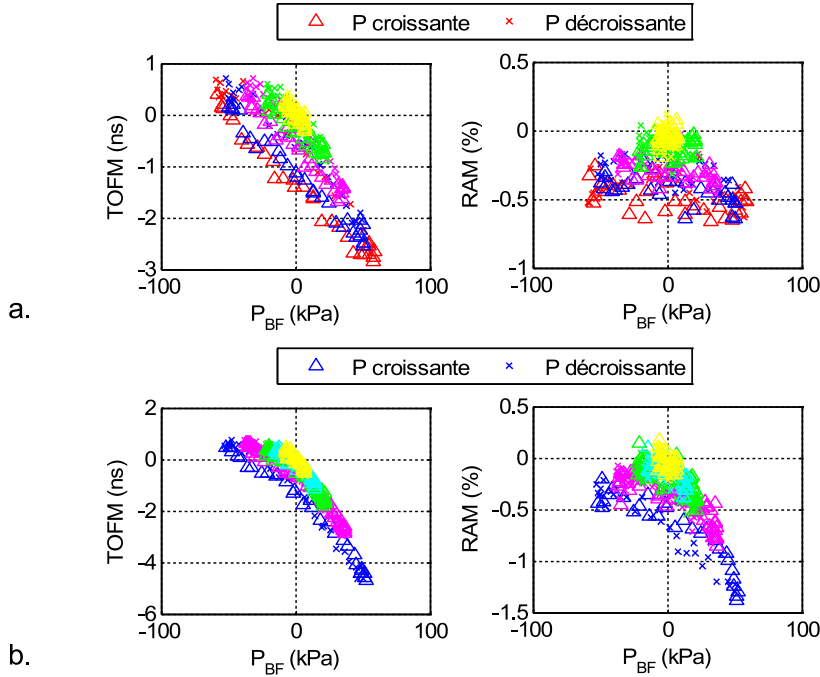


FIGURE 5.12 – Diagrammes instantanés dans des billes de verre de  $75\ \mu m$  saturées d'eau avec  $f_{tir} = 5\ kHz$  et  $f_{US} = 900\ kHz$ . La valeur consigne de l'onde pompe varie entre : 50 mV ( $\Delta$ ), 100 mV ( $\triangle$ ), 150 mV ( $\nabla$ ), 250 mV ( $\triangledown$ ), 350 mV ( $\triangleleft$ ) et 400 mV ( $\triangleright$ , si mesure faite). La partie a. représente le cas d'une cuve avec couvercle et la partie b. le cas d'une cuve ouverte.

La distinction des résultats entre les configurations d'une cuve fermée (avec couvercle) et d'une cuve ouverte (sans couvercle), faite précédemment à une amplitude consigne de 350 mV, est toujours valable aux autres valeurs de pression étudiées. Quelle que soit la valeur de l'amplitude de pression basse-fréquence, les diagrammes montrent des niveaux de non-linéarités du TOFM et de la RAM plus importants dans la configuration d'une cuve ouverte (figures 5.12.b. et 5.13.b.) que dans celle d'une cuve fermée (figures 5.12.a. et 5.13.a.) : diminution de l'hystérésis, mais augmentation de la pente et de l'asymétrie. Ceci est particulièrement vrai pour les billes de  $75\ \mu m$ .

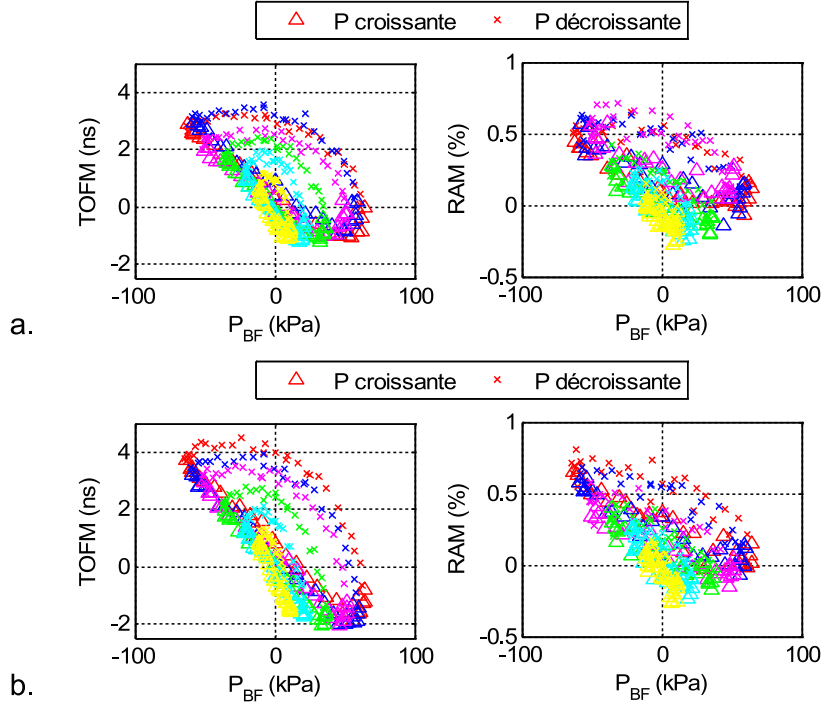


FIGURE 5.13 – Diagrammes instantanés dans des billes de verre de  $600 \mu m$  saturées d'eau avec  $f_{tir} = 5 kHz$  et  $f_{US} = 600 kHz$ . La valeur consigne de l'onde pompe varie entre : 80 mV ( $\Delta$ ), 150 mV ( $\Delta$ ), 250 mV ( $\Delta$ ), 350 mV ( $\Delta$ ), 400 mV ( $\Delta$ ) et 430 mV ( $\Delta$ ). La partie a. représente le cas d'une cuve avec couvercle et la partie b. le cas d'une cuve ouverte.

L'augmentation de l'amplitude de pression basse-fréquence induit une augmentation de l'offset vers les valeurs négatives pour les billes de  $75 \mu m$  (figure 5.12) et vers les valeurs positives pour les billes de  $600 \mu m$  (figure 5.13). Une diminution de la pente est également visible sur les billes de  $600 \mu m$ .

Les valeurs des paramètres non linéaires dans ces milieux issues de l'application du modèle de viscoélasticité non linéaire sont représentées sur la figure 5.14. Les tendances des paramètres non linéaires diffèrent selon les deux tailles de billes : les billes de  $600 \mu m$  présentent des amplitudes de variations plus importantes. Globalement, les paramètres non linéaires diminuent quand l'amplitude de pression basse-fréquence augmente, ce qui explique la diminution de la pente observée sur les billes de  $600 \mu m$ . Pour les billes de  $75 \mu m$ , on remarque que les paramètres non linéaires élastiques  $B/A$  et  $C/A$  sont quasi constants en fonction de la pression basse-fréquence, et semblent suffisants pour décrire le comportement non linéaire mécanique du milieu dans le cas sans couvercle. L'offset varie linéairement avec l'amplitude de pression, montrant une pente négative dans les billes de  $75 \mu m$  et une pente positive dans les billes de  $600 \mu m$ .

Nous avons évoqué dans la partie 3.3.5 que l'offset était relié à un phénomène de conditionnement dépendant de l'amplitude de pression, de la déformation induite par radiation acoustique et des conditions aux limites [112]. Dans les deux milieux granulaires de la figure 5.14, l'offset présente une dépendance linéaire avec l'amplitude de pression. Nous n'avons pas d'explication à fournir à ce jour pour expliquer comment la taille des billes utilisées peut influencer le signe de l'offset dans les milieux testés. Enfin, dans les billes de plus grande taille, la configuration d'une cuve ouverte ou fermée n'influence pas l'évolution de l'offset. Dans ce cas, seule l'amplitude de sollicitation semble gouverner cette

## 5.1. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES SATURÉS EN EAU

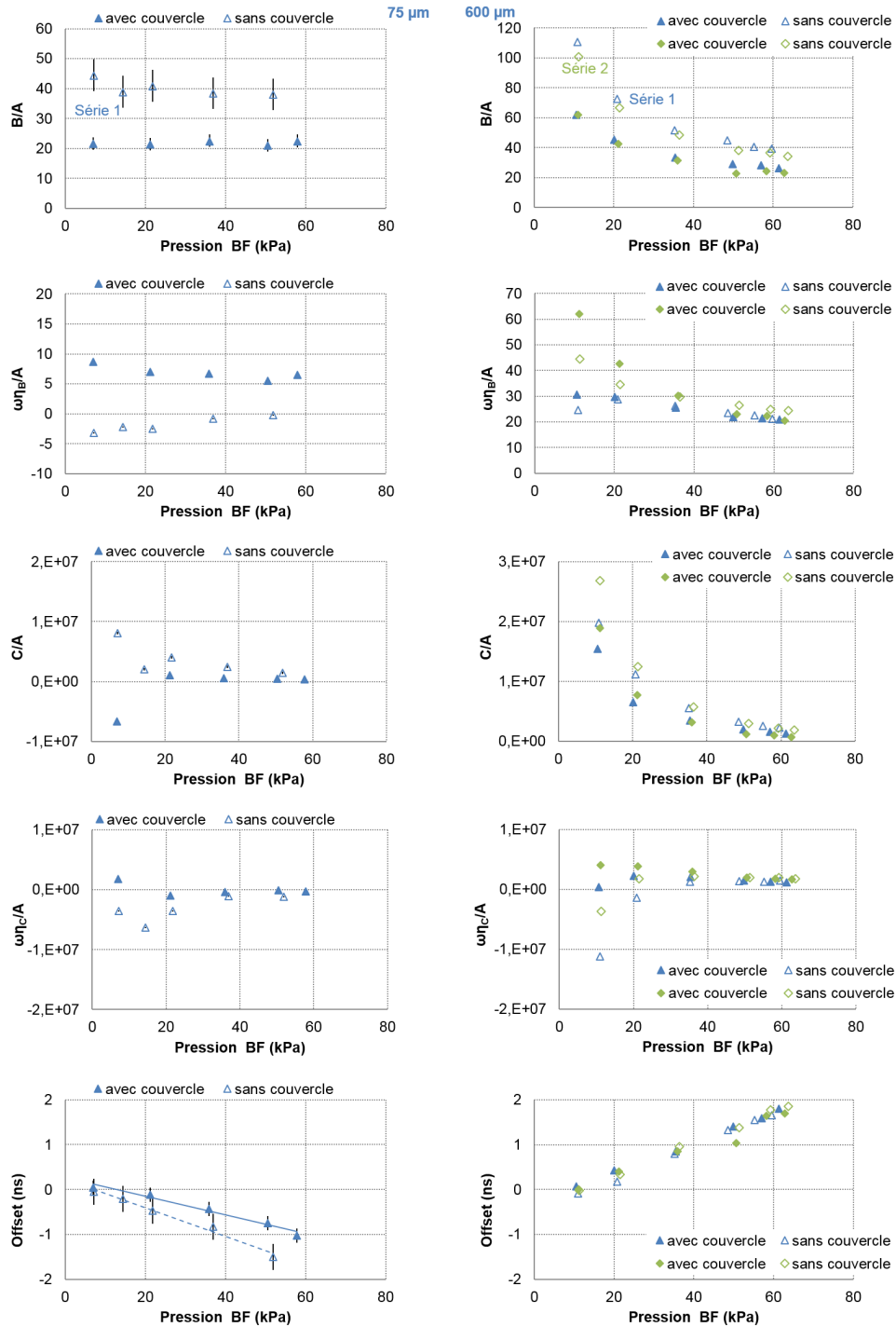


FIGURE 5.14 – Offset et paramètres non linéaires à l'ordre quadratique ( $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$ ) et cubique ( $C/A$  et  $\omega\eta_C/A$ , non significatif) dans une cuve de billes de verre de 75  $\mu m$  (gauche) et deux cuves de billes de verre de 600  $\mu m$  (droite) saturées d'eau.

évolution.

### 5.2 Caractérisation de milieux granulaires à base de gélatine

Nous avons réalisé des mesures DAET dans des milieux granulaires saturés en gélatine. Dans un premier temps, nous comparons à même amplitude de sollicitation les mesures dans des milieux à base de gélatine et à base d'eau, afin de mettre en évidence l'influence de la nature du fluide environnant. Dans un second temps, nous nous intéressons à l'influence de la fraction volumique en billes. Enfin, l'influence de l'amplitude de sollicitation dans ces milieux granulaires à base de gélatine est étudiée.

#### 5.2.1 Préparation des échantillons

Les milieux granulaires à base de gélatine sont préparés avec :

- les billes de verre de  $250\ \mu\text{m}$  (*Mineralex*) utilisées dans la partie 5.1,
- la gélatine porcine de type A G2500 (*Sigma Aldrich*) utilisée dans la partie 4.4.

##### 5.2.1.1 Préparation du mélange à chaud

La préparation de la cuve de test est faite en deux temps. Dans un premier temps, une solution de gélatine à 4% est préparée en suivant le protocole déjà présenté au paragraphe 4.4.1.2 : la cuve de test est remplie de gélatine par immersion dans le bécher de préparation, et une étape de centrifugation (5 à 10 min à 1000 rpm) est réalisée afin d'enlever les bulles d'air de la cuve. Dans un second temps, la cuve de gélatine est remplie par les billes de verre, tout en restant immergée dans le bécher de préparation. Pour cela, des billes sont ajoutées par versement d'environ 1 ou 2 mL à travers l'un des trous de remplissage de la cuve maintenue à une température constante de 50°C. Nous centrifugeons alors la cuve avant de l'immerger à nouveau dans le bécher. Les étapes de versement-centrifugation sont répétées quasiment une dizaine de fois, afin d'éliminer toutes les bulles potentiellement présentes dans le milieu. Après chaque étape de centrifugation, la cuve est laissée dans le bécher plusieurs minutes afin d'éviter tout début de gélification. Le temps de préparation d'une cuve nécessite de fait plusieurs heures. Une fois la quasi-totalité de la cuve remplie de billes (nous laissons 1 mm de hauteur de cuve sans billes), la cuve est retournée pour être positionnée dans le "bon" sens, *i.e.* le sens de la mesure.

##### 5.2.1.2 Prise du mélange gélatine et billes

La température de la solution de gélatine dans le bécher (contenant la cuve de test) est abaissée à 33°C. À cette température, la gélatine est toujours à l'état liquide. La cuve subit ensuite une trempe dans une eau froide afin de faire prendre la gélatine. Un poids est placé sur la cuve afin d'éviter que la dilatation importante du milieu pendant la prise ne mette à rude épreuve l'étanchéité de la cuve : l'apparition de contraintes normales pourrait notamment faire "sauter" les bouchons de la cuve de test. La cuve est alors laissée au repos

## 5.2. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES À BASE DE GÉLATINE

toute la nuit, et testée le lendemain. Ce protocole nous permet d'obtenir des niveaux de compacité autour de 56%, garantissant des milieux faiblement compactés.

Une variante de ce protocole est appliquée quand la compacité recherchée est inférieure à ces niveaux. Dans ce cas, une fois le volume de billes adéquat introduit, la prise est faite en tournant manuellement la cuve dans l'eau froide. Ce geste est réalisé en maintenant fermement les bouchons de la cuve et de manière ininterrompue pendant une trentaine de minutes au minimum. Ce mélange permet une répartition homogène des billes dans le volume de la cuve, diminuant fortement le nombre de contacts entre billes.

Le protocole de mesure appliqué est le même que celui utilisé dans les billes saturées d'eau.

### 5.2.2 Mesures DAET

#### 5.2.2.1 Influence du fluide saturant

Nous réalisons des mesures DAET dans 5 cuves contenant des billes de verre de  $250\ \mu\text{m}$  saturées de gélatine. La figure 5.15 présente les résultats des diagrammes instantanés DAET obtenus dans trois d'entre elles pour une même amplitude de sollicitation. Les

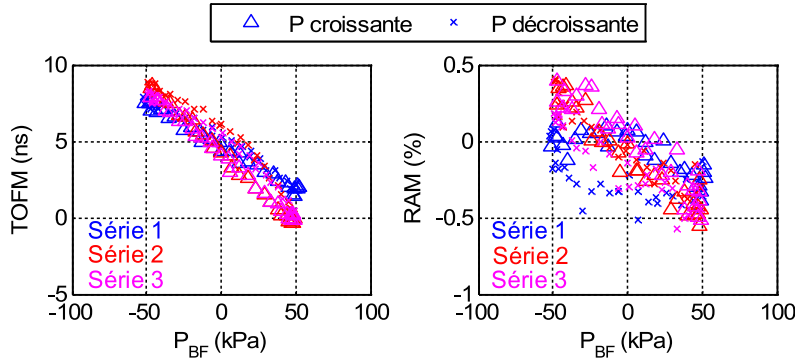


FIGURE 5.15 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans des billes de  $250\ \mu\text{m}$  saturées de gélatine à  $25^\circ\text{C}$  avec  $f_{US} = 900\ \text{kHz}$ .

courbes du TOFM et de la RAM montrent une allure semblable dans les trois séries : pente négative et faible hystérésis pour la RAM et le TOFM. Un offset fortement positif est également visible sur le diagramme du TOFM.

Ces diagrammes de TOFM sont modélisés grâce aux valeurs lues sur les deux premières harmoniques de leur spectre respectif. Les simulations sont présentées sur la figure 5.16. Les valeurs des paramètres non linéaires sont résumées dans le tableau 5.6, auxquelles sont ajoutées les valeurs du tableau 5.2 obtenues dans des billes saturées d'eau.

À l'ordre quadratique, le paramètre non linéaire élastique  $B/A$  et l'offset sont plus importants en présence de gélatine que d'eau, alors que le paramètre non linéaire visqueux  $\omega\eta_B/A$  est plus faible. À l'ordre cubique, le paramètre non linéaire élastique  $C/A$  est plus faible en présence de gélatine. Nous ne pouvons rien déduire du paramètre  $\omega\eta_C/A$  qui n'est qu'un niveau de bruit. L'offset est en partie lié à la non-linéarité d'ordre cubique.

## 5.2. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES À BASE DE GÉLATINE

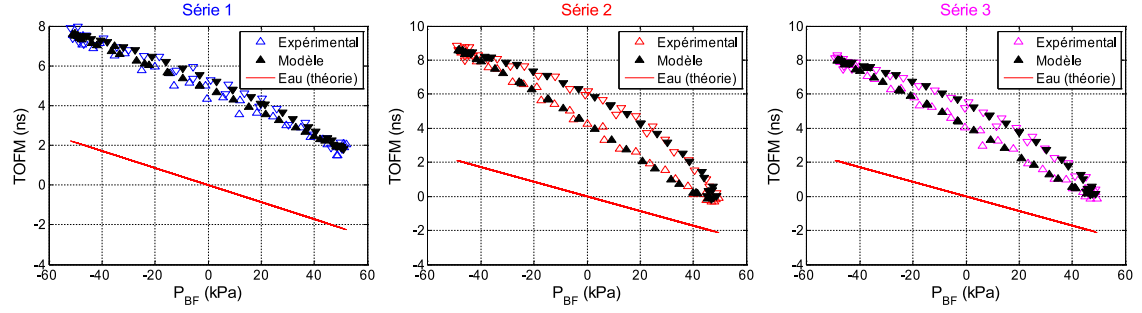


FIGURE 5.16 – Modélisation des diagrammes instantanés du TOFM dans des billes de  $250 \mu m$  saturées de gélatine. Les triangles ( $\Delta$ ) indiquent les valeurs de pression basse-fréquence croissantes, et les triangles inversés ( $\nabla$ ) les valeurs décroissantes.

| Milieux                                   | Vitesse<br>$c$<br>(m/s) | Module<br>$A$<br>(GPa) | Paramètre<br>$B/A$ | Paramètre<br>$\omega\eta_B/A$ | Paramètre<br>$C/A$<br>( $\times 10^6$ ) | Paramètre<br>$\omega\eta_C/A$<br>( $\times 10^6$ ) | Offset<br>(ns)   |
|-------------------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------|
| Billes 250<br>$\mu m$ dans<br>la gélatine | 1926<br>$\pm 16$        | 7,05<br>$\pm 0,12$     | 67,7<br>$\pm 12,8$ | 13,5<br>$\pm 3,0$             | 1,36<br>$\pm 0,85$                      | 0,98<br>$\pm 0,94$                                 | 3,9<br>$\pm 1,1$ |
| Billes 250<br>$\mu m$ dans<br>l'eau       | 1921<br>$\pm 5$         | 7,04<br>$\pm 0,01$     | 55,7<br>$\pm 9,7$  | 23,0<br>$\pm 1,6$             | 3,13<br>$\pm 1,10$                      | 0,38<br>$\pm 0,97$                                 | 0,4<br>$\pm 0,5$ |

TABLE 5.6 – Valeurs numériques des paramètres linéaires ( $c$  et  $A$ ), non linéaires à l'ordre quadratique ( $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$ ) et cubique ( $C/A$  et  $\omega\eta_C/A$ ) et de l'offset dans des billes de verre ( $250 \mu m$ ) saturées de gélatine, obtenues après moyennage sur 5 séries (cuves). Un rappel des valeurs des paramètres obtenues dans les billes saturées d'eau est fait.

## 5.2. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES À BASE DE GÉLATINE

Pourtant, les billes dans la gélatine présentent un paramètre élastique cubique  $C/A$  plus faible et un offset plus important. Ce résultat joue donc en faveur d'une source d'offset additionnelle à la non-linéarité d'ordre cubique.

La présence d'un fluide dans les interstices d'un milieu granulaire induit un amortissement dû à la viscosité du fluide. Lorsque l'eau environnante est remplacée par de la gélatine solide, de viscosité de cisaillement plus importante et de compressibilité plus faible, le déplacement des billes les unes par rapport aux autres est défavorisé. Ceci se traduit par la diminution de la dissipation non linéaire ( $\omega\eta_B/A$ ) dans les mesures DAET en présence de gélatine.

### 5.2.2.2 Influence du contact entre billes

Nous avons également souhaité étudier l'influence du nombre de billes dans la cuve. Dans ce but, nous avons varié la compacité des milieux granulaires saturés en gélatine. Deux compacités complémentaires à celle des mesures précédentes ont alors été étudiées : une très faible 2,1% et une assez élevée 51% (cf. figure 5.17).

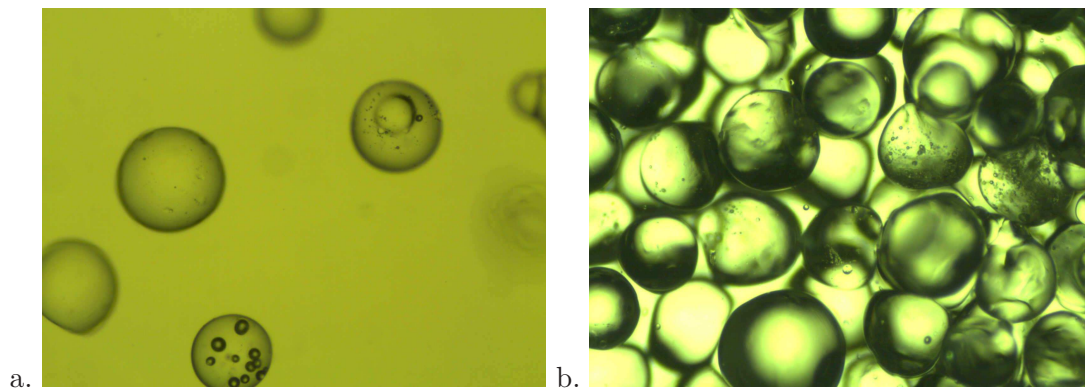


FIGURE 5.17 – Photographies obtenues au microscope de billes de verre de  $250\ \mu\text{m}$  de diamètre moyen à différentes compacités : a. 2%, b. 51%.

Les résultats des diagrammes instantanés sont représentés sur les figures 5.18 et 5.19. Ces deux figures montrent des amplitudes faibles de RAM ( $\sim 0,2\%$ ) et de TOFM ( $\sim 1\ \text{ns}$ ), signant des non-linéarités viscoélastiques classiques. La modélisation des diagrammes du TOFM ne requiert alors que les paramètres non linéaires à l'ordre quadratique ( $B^*$ ), et le résultat de la simulation est superposé sur les courbes du TOFM des figures 5.18 et 5.19.

Les valeurs des paramètres non linéaires sont résumées dans le tableau 5.7. En augmentant la compacité du milieu granulaire de 2% à 51%, la densité apparente et la vitesse ultrasonore augmentent, ce qui induit une augmentation visible du module linéaire longitudinal  $A$  et du paramètre  $B/A$ . En revanche, le paramètre  $\omega\eta_B/A$  et l'offset ne varient pas et restent proches de 0.

En comparant ces résultats avec les valeurs du tableau 5.6 obtenues à des compacités de 56%, on peut constater que diminuer la compacité de 56 à 51% a un effet majeur sur les réponses et les paramètres DAET :

- une diminution du paramètre élastique  $B/A$  d'un facteur 5,

## 5.2. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES À BASE DE GÉLATINE

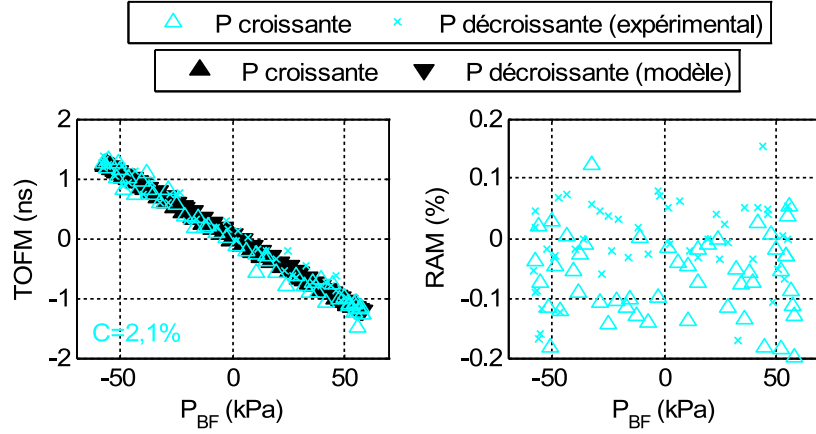


FIGURE 5.18 – Diagrammes instantanés du TOFM (et sa modélisation) et de la RAM dans des billes de  $250\ \mu m$  saturées de gélatine à  $25^\circ C$  avec  $f_{US} = 900\ kHz$ ,  $f_{tir} = 8\ kHz$  et  $A_{BF} = 430mV$ . La compacité est de 2,1%.

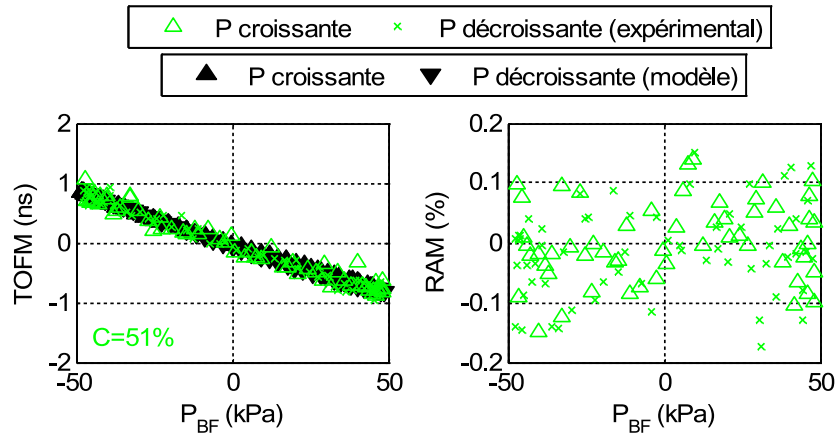


FIGURE 5.19 – Diagrammes instantanés du TOFM (et sa modélisation) et de la RAM dans des billes de  $250\ \mu m$  saturées de gélatine à  $25^\circ C$  avec  $f_{US} = 900\ kHz$ ,  $f_{tir} = 10\ kHz$  et  $A_{BF} = 350mV$ . La compacité est de 51%.

## 5.2. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES À BASE DE GÉLATINE

| Milieux                                    | Nombre<br>de<br>séries | Vitesse<br>$c$<br>(m/s) | Module<br>$A$<br>(GPa) | Paramètre<br>$B/A$  | Paramètre<br>$\omega\eta_B/A$ | Offset<br>(ns)     |
|--------------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------|-------------------------------|--------------------|
| 2% billes 250 $\mu m$<br>dans la gélatine  | 1                      | 1565                    | 2,53                   | 5,56<br>$\pm 0,10$  | 0,19<br>$\pm 0,06$            | 0,00<br>$\pm 0,01$ |
| 51% billes 250 $\mu m$<br>dans la gélatine | 2                      | 1803<br>$\pm 4$         | 5,89<br>$\pm 0,03$     | 12,18<br>$\pm 0,21$ | -0,45<br>$\pm 0,65$           | 0,00<br>$\pm 0,05$ |
| Gélatine seule                             | 4                      | 1563<br>$\pm 4$         | 2,44<br>$\pm 0,01$     | 5,13<br>$\pm 0,39$  | 0,42<br>$\pm 0,26$            | 0,01<br>$\pm 0,02$ |

TABLE 5.7 – Valeurs numériques des paramètres linéaires ( $c$  et  $A$ ), non linéaires à l'ordre quadratique ( $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$ ) et de l'offset dans des billes de verre (250  $\mu m$ ) saturées de gélatine à différentes compacités, et à titre indicatif dans de la gélatine seule.

- une disparition du paramètre visqueux  $\omega\eta_B/A$ ,
- une disparition de l'harmonique cubique,
- une disparition de l'offset.

Comme sur la figure 5.17, les coupes microscopiques des milieux granulaires de compacité 51 % ont montré que les grains sont très proches les uns des autres mais ne se touchent pas réellement. Ce sont donc bien les contacts dynamiques entre les billes qui induisent des niveaux de non-linéarités viscoélastiques non-classiques dans le milieu (harmonique cubique et offset). Par ailleurs, il est intéressant de constater que pour une très faible variation de la compacité (51% au lieu de 56%), le milieu est vu comme faiblement non linéaire. Cette observation nous conduit à penser que la méthode DAET pourrait être utile à l'étude des phénomènes de percolation.

### 5.2.2.3 Influence de l'amplitude de sollicitation avec et sans contact entre billes

L'amplitude de sollicitation basse-fréquence est à présent variée de 80 mV à 430 mV dans les deux milieux granulaires à base de gélatine de compacité 51% et 56%. Les diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM sont représentés sur les figures 5.20 et 5.21 pour les compacités de 51% et 56% respectivement.

Pour une compacité de 51% du milieu granulaire, seul un facteur d'échelle est observé en fonction de la valeur de l'amplitude de sollicitation basse-fréquence sur les courbes du TOFM et de la RAM (cf. figure 5.20). En revanche, lorsqu'on augmente régulièrement le maximum de pression basse-fréquence pour une compacité de 56%, les courbes du TOFM évoluent de manière "non linéaire" : diminution de la pente, augmentation de l'incurvation et augmentation de l'offset (cf. figure 5.21).

Les valeurs moyennes des paramètres non linéaires viscoélastiques sont calculées pour chaque amplitude de sollicitation et tracées sur la figure 5.22.a pour une compacité de 51% et sur la figure 5.22.b pour 56%. Sur la figure 5.22.a, le milieu granulaire de compacité 51% ne montre pas de dépendance des paramètres non linéaires vis-à-vis de l'amplitude de sollicitation. En effet, à l'ordre quadratique, le paramètre élastique  $B/A$  fluctue de

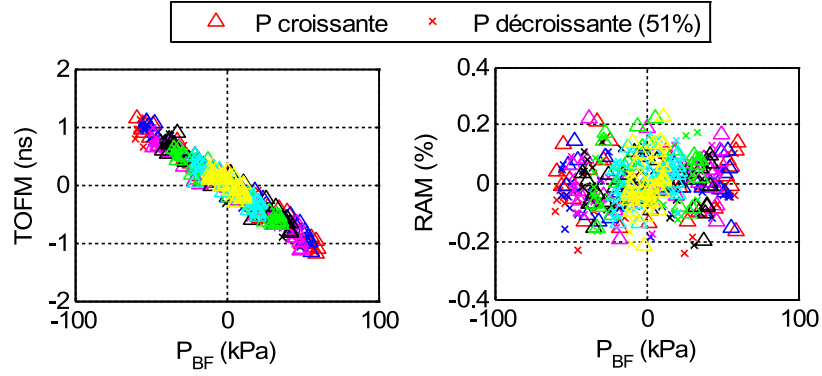


FIGURE 5.20 – Diagrammes instantanés dans des billes de verre de  $250 \mu m$  saturées de gélatine de compacité 51% (Série 2) avec  $f_{tir} = 5 kHz$  et  $f_{US} = 900 kHz$ . La valeur consigne de l'onde pompe est variée : 80 mV ( $\Delta$ ), 150 mV ( $\Delta$ ), 250 mV ( $\Delta$ ), 300 mV ( $\Delta$ ), 350 mV ( $\Delta$ ), 400 mV ( $\Delta$ ) et 430 mV ( $\Delta$ ).

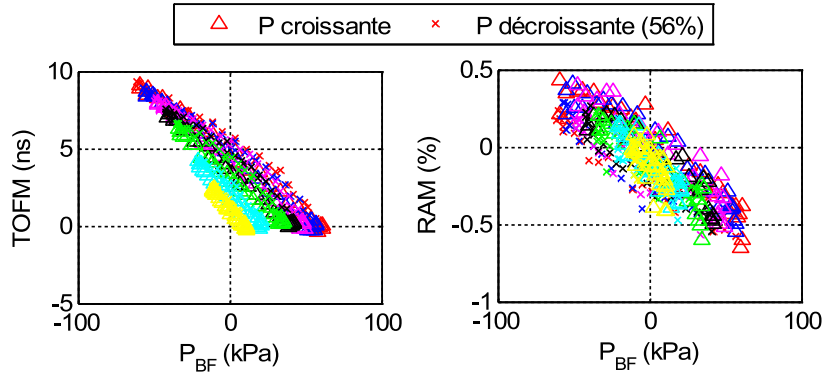


FIGURE 5.21 – Diagrammes instantanés dans des billes de verre de  $250 \mu m$  saturées de gélatine de compacité 56% (Série 3) avec  $f_{tir} = 5 kHz$  et  $f_{US} = 900 kHz$ . La valeur consigne de l'onde pompe est variée comme pour la figure 5.20.

## 5.2. CARACTÉRISATION DE MILIEUX GRANULAIRES À BASE DE GÉLATINE

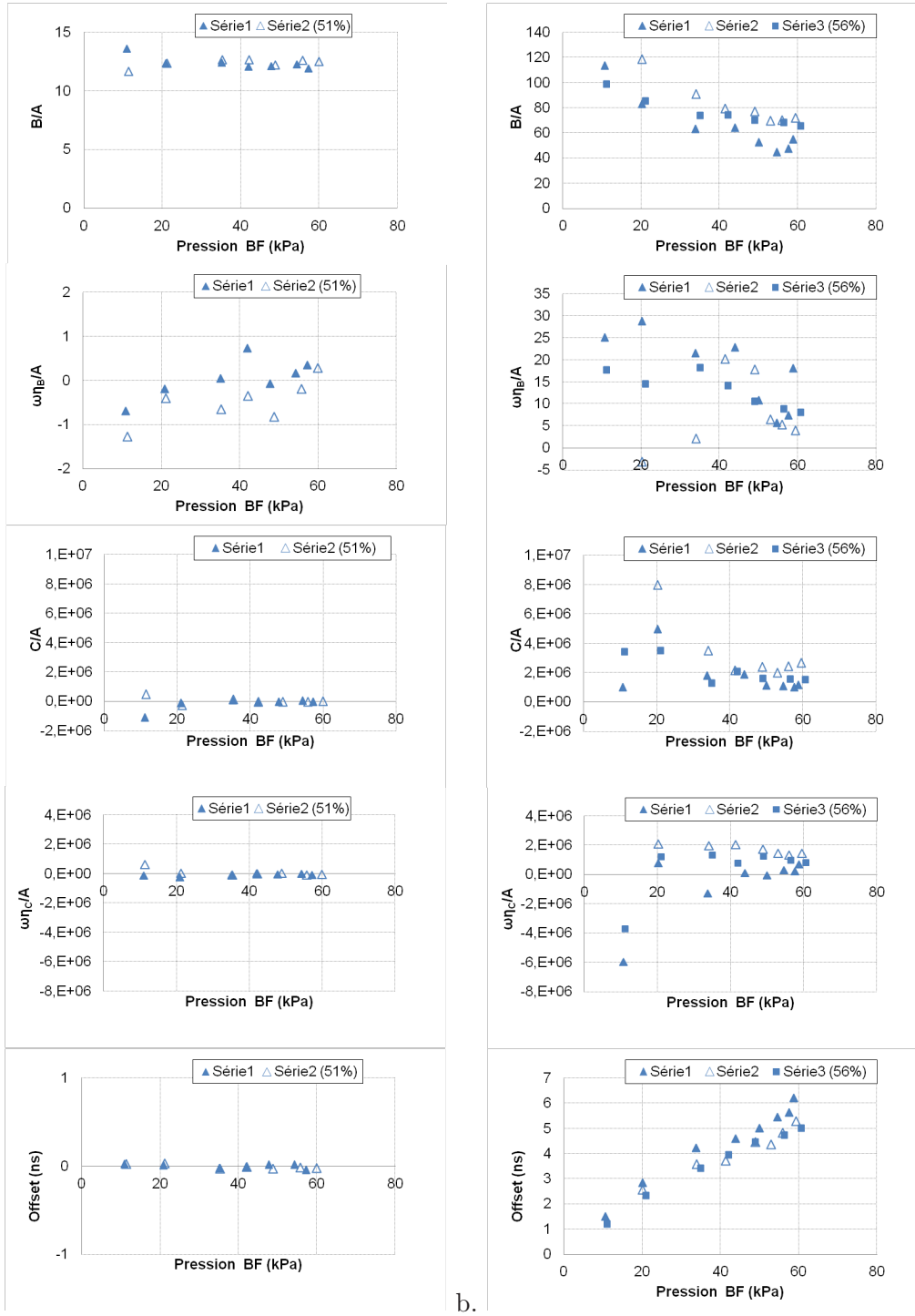


FIGURE 5.22 – Offset et paramètres non linéaires à l'ordre quadratique ( $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$ ) et cubique ( $C/A$  et  $\omega\eta_C/A$ , non significatif) dans des billes de verre de  $250\ \mu m$  saturées de gélatine et de compacités 51% (a.) et 56% (b.).

### 5.3. CARACTÉRISATION DE BILLES PLEINES ET CREUSES

---

3% autour de sa valeur moyenne ( $\langle B/A \rangle = 12,2 \pm 0,4$  pour la série 1 et  $\langle B/A \rangle = 12,4 \pm 0,4$  pour la série 2) et la légère augmentation du paramètre visqueux  $\omega\eta_B/A$  reste du même ordre de grandeur que le niveau de bruit de chaque point. Les deux paramètres viscoélastiques à l'ordre cubique et l'offset sont proches de zéro.

En revanche, sur la figure 5.22.b, le milieu granulaire de compacité 56% montre une dépendance des paramètres non linéaires vis-à-vis de l'amplitude de sollicitation. Tout d'abord, à l'ordre quadratique,  $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$  diminuent quand l'amplitude de sollicitation augmente. À l'ordre cubique, le paramètre élastique  $C/A$  semble légèrement diminuer, alors qu'il est plus difficile de distinguer une tendance claire pour le paramètre visqueux  $\omega\eta_C/A$ . Enfin, l'offset augmente linéairement avec l'amplitude de pression. Ces variations sont très proches de celles obtenues précédemment dans des billes saturées dans l'eau (cf. figure 5.14). En conclusion, l'amplitude de sollicitation induit les mêmes tendances sur les paramètres viscoélastiques non linéaires dans des billes en contact, que le fluide saturant soit de l'eau ou de la gélatine solide. Mais l'amplitude de sollicitation n'a pas d'influence sur les paramètres viscoélastiques non linéaires dans un milieu sans contact entre billes (non-linéarités viscoélastiques classiques).

#### 5.2.2.4 Conclusions

Différentes expériences DAET ont été réalisées dans des billes de verre en contact saturées en eau ou en gélatine. Nous observons une hystérésis et une faible asymétrie sur le TOFM entre les phases de compression et de dilatation. Les valeurs de  $B/A$  sont bien plus élevées que celles dans des fluides homogènes. La présence de gélatine solide diminue l'hystérésis et mène à l'apparition d'un offset important sur les diagrammes du TOFM. Une expérience additionnelle sur des billes sans contact saturées de gélatine diminue drastiquement le niveau de non-linéarité (diminution de  $B/A$ , disparition de l'hystérésis, de l'harmonique cubique et de l'offset).

Lorsque l'on augmente le maximum de l'amplitude de la pression basse-fréquence, on montre clairement que :

- les diagrammes du TOFM augmentent non linéairement quand les billes sont en contact (augmentation de l'offset et diminution des paramètres non linéaires)
- c'est seulement un facteur d'échelle quand les billes sont sans contact (mêmes valeurs de  $B/A$ , absence d'hystérésis et d'offset).

En conclusion, le contact entre billes augmente le comportement non linéaire : non-linéarités viscoélastiques non classiques. Seule une petite diminution de la quantité de billes de 56 à 51% suffit à induire une diminution drastique des niveaux de non-linéarités. La méthode DAET semble donc particulièrement sensible au nombre de contacts entre les billes, et donc probablement aux notions d'effet de seuil ou de percolation.

### 5.3 Caractérisation de billes pleines et creuses

Dans cette section, nous avons testé des milieux granulaires constitués d'une phase solide : poudre micrométrique (creuse ou pleine d'air) et d'un fluide saturant : l'eau. Les billes pleines et creuses mèneront respectivement à l'étude d'un milieu biphasique et

triphasique.

#### 5.3.1 Matériels et méthodes

##### 5.3.1.1 Préparation des échantillons

Les billes, fournies par *LVMH Recherche*, sont de deux types :

- billes de silice "pleines" avec un diamètre moyen de  $8\ \mu\text{m}$  et une surface spécifique élevée de  $700\ \text{m}^2/\text{g}$ .
- billes de silice "creuses" vide au centre avec un diamètre moyen de  $16\ \mu\text{m}$  et une surface spécifique de  $2\ \text{m}^2/\text{g}$ . La figure 5.23 montre une photographie des billes creuses.

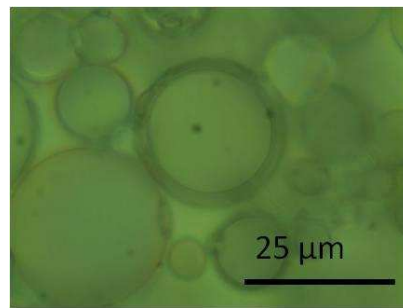


FIGURE 5.23 – Photographie des billes creuses obtenue au microscope.

La préparation des échantillons est réalisée d'après le protocole suivant :

- préparation du milieu granulaire dans un bécher en mélangeant à la spatule des billes avec de l'eau distillée,
- débullage du bécher couvert d'un papier cellophane troué pendant quelques minutes dans une enceinte à vide,
- placement de la cuve fermée par le couvercle (vis et joint mis) dans le bécher de préparation,
- débullage rapide en plaçant une tête de seringue dans un trou de remplissage de la cuve tel un entonnoir pour faciliter l'expulsion de l'air contenu dans la cuve,
- désobstruction de la tête de seringue en cas de billes agglomérées et ajustement du niveau dans le bécher,
- succession des étapes de débullage et de désobstruction jusqu'à ce que le volume de la cuve soit entièrement rempli.

La préparation d'une cuve de test n'est pas aisée en raison des caractères évolutifs de ces milieux : les billes pleines sédimentent et les creuses montent à la surface (crémage). Ces dynamiques peuvent être très rapides (inférieures à 15 min). Pour les éviter, les temps des étapes de débullage sont relativement courts, et le bécher est placé sur un plateau agitateur entre chaque étape.

Ce protocole permet d'obtenir des milieux granulaires présentant une densité moyenne proche de  $700\ \text{kg}/\text{m}^3$  pour les billes creuses et  $1300\ \text{kg}/\text{m}^3$  pour les billes pleines. Les cuves sont laissées à l'envers (parfois pendant toute une nuit) immergées sous l'eau avec un poids

### 5.3. CARACTÉRISATION DE BILLES PLEINES ET CREUSES

sur les bouchons jusqu'au moment de la mesure DAET où elles seront positionnées dans le bon sens (*i.e.* le sens de mesure).

#### 5.3.1.2 Protocole de mesures DAET

La fréquence de l'onde sonde ultrasonore est fixée à 700 ou 800 kHz selon les séries testées dans les billes pleines, et systématiquement à 600 kHz dans les billes creuses. Un amplificateur en réception est ajouté à la chaîne de mesure étant donnée la forte atténuation dans les billes creuses. Les amplitudes de pression de l'onde pompe basse-fréquence sont fixées à 350, 400 et 430 mV selon les essais. Ce sont des amplitudes assez élevées qui pourraient alors engendrer un phénomène de conditionnement dans ces milieux évolutifs.

#### 5.3.2 Caractérisation des billes de silice pleines

Les diagrammes instantanés obtenus dans les billes de silice pleines (8  $\mu\text{m}$  de diamètre) sont représentés sur la figure 5.24 pour deux des trois séries réalisées. Les courbes du TOFM et de la RAM montrent les signatures de non-linéarités viscoélastiques classiques. Le spectre du TOFM reconstruit ne contient alors qu'une seule harmonique à la

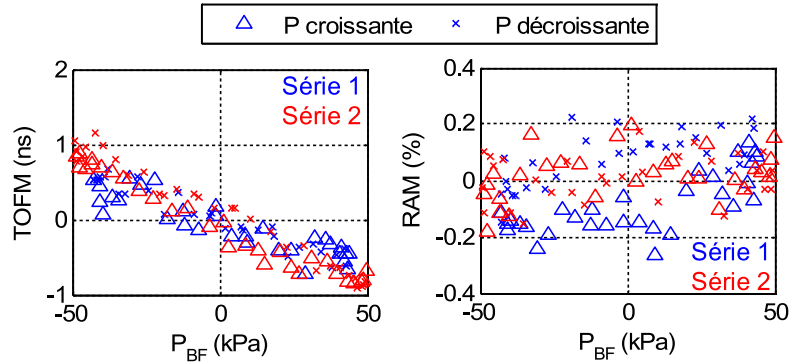


FIGURE 5.24 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans des billes de silice pleines avec  $f_{US} = 700 \text{ kHz}$  pour la série 1, et 800 kHz pour la série 2.

fréquence fondamentale. L'application du modèle de viscoélasticité non linéaire à l'ordre 1 permet d'estimer les paramètres non linéaires quadratiques. Ces valeurs sont moyennées sur l'ensemble des trois séries testées dans le tableau 5.8.

| Nombre<br>de<br>séries | Vitesse<br>$c$<br>(m/s) | Module<br>$A$<br>(GPa) | Paramètre<br>$B/A$ | Paramètre<br>$\omega\eta_B/A$ | Offset<br>(ns) |
|------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------|-------------------------------|----------------|
| 3                      | 1689                    | 3,71                   | 5,7                | 0,9                           | 0,00           |
|                        | $\pm 14$                | $\pm 0,06$             | $\pm 1,7$          | $\pm 0,4$                     | $\pm 0,03$     |

TABLE 5.8 – Valeurs numériques des paramètres linéaires ( $c$  et  $A$ ), non linéaires à l'ordre quadratique ( $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$ ) et de l'offset dans des billes pleines.

### 5.3. CARACTÉRISATION DE BILLES PLEINES ET CREUSES

Les valeurs de  $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$  sont proches de celles obtenues dans les milieux homogènes. Les écarts-types sont assez importants, que ce soit ceux des paramètres linéaires ou non linéaires. Ces disparités reflètent une évolution du milieu au cours de la mesure (évolution de la vitesse de 20 m/s pendant les premiers essais, liée à une sédimentation progressive) et une difficulté à préparer des cuves contenant exactement la même quantité de billes initialement (perte de billes durant le débullage). Enfin, bien que la vitesse ultrasonore augmente significativement pendant la compaction du milieu, les paramètres non linéaires ne semblent pas sensibles à cette évolution.

#### 5.3.3 Caractérisation des billes de silice creuses

##### 5.3.3.1 Reproductibilité des résultats

Les diagrammes instantanés obtenus dans des billes de silice creuses (16  $\mu m$  de diamètre) sont tracés sur la figure 5.25 pour deux séries différentes. Les diagrammes instantanés du TOFM présentent une pente positive, une forte asymétrie entre les phases de compression ( $P_{BF} > 0$ ) et de dilatation ( $P_{BF} < 0$ ), une hystérésis essentiellement en compression et un offset négatif important. Les diagrammes de la RAM présentent également une pente positive et des niveaux de RAM très importants.

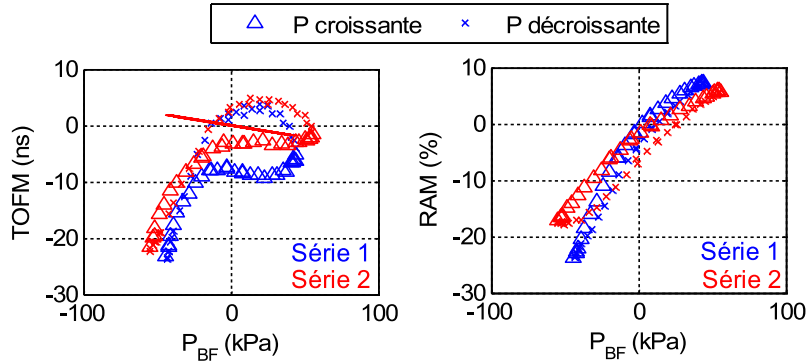


FIGURE 5.25 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans des billes de silice creuses avec  $f_{US} = 600 \text{ kHz}$ . L'essai représentatif de la Série 1 est pris 2h20 après le retournement de la cuve, et celui de la Série 2 4h40 après. La droite rouge représente le diagramme instantané théorique du TOFM dans l'eau.

On peut distinguer des harmoniques jusqu'à l'ordre 4 ( $5f_0$ ) sur le spectre reconstruit du TOFM de la figure 5.26. Néanmoins, les amplitudes des deux dernières harmoniques sont faibles comparées aux trois précédentes ( $f_0, 2f_0, 3f_0$ ). Nous obtenons alors des modélisations tout à fait satisfaisantes en nous arrêtant à la prise en compte des harmoniques à l'ordre quartique ( $3f_0$ ), comme le montre la figure 5.27.

Les paramètres non linéaires viscoélastiques estimés sont alors présentés dans le tableau 5.9. Les valeurs de  $B/A$  sont systématiquement négatives (pente positive sur le diagramme instantané du TOFM). Les valeurs importantes des paramètres  $C/A$ ,  $\omega\eta_B/A$ ,  $\omega\eta_C/A$  expliquent respectivement l'asymétrie, l'hystérésis et la forme en "8" des courbes

### 5.3. CARACTÉRISATION DE BILLES PLEINES ET CREUSES

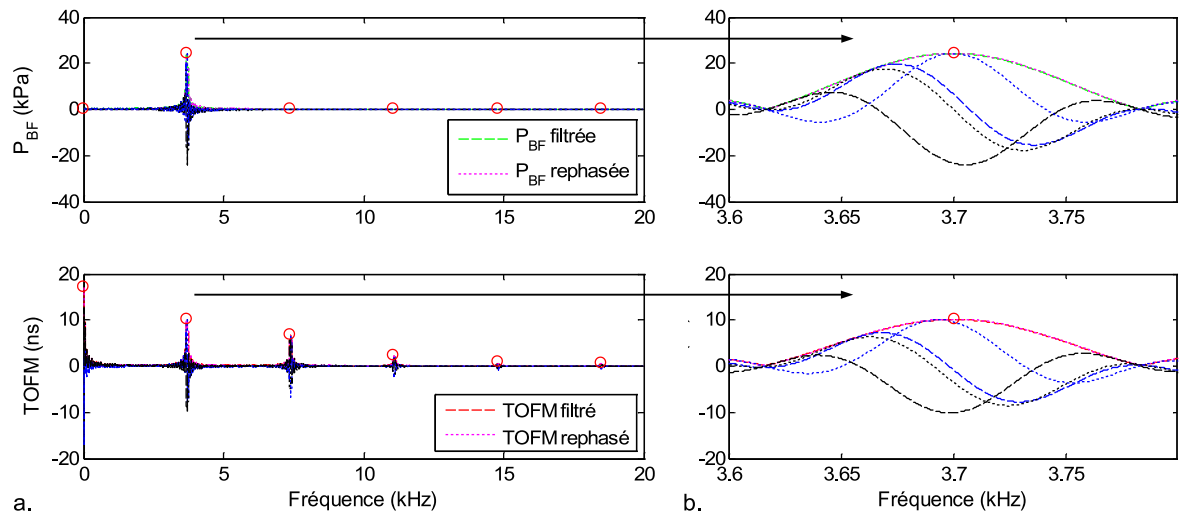


FIGURE 5.26 – Spectres finaux reconstruits de la pression basse-fréquence (en haut) et du TOFM (en bas) dans une cuve de test remplie de billes creuses de diamètre moyen  $16 \mu m$  saturées d'eau. La partie (b) est un agrandissement de la partie (a) autour de la fréquence fondamentale  $f_{BF}$ .

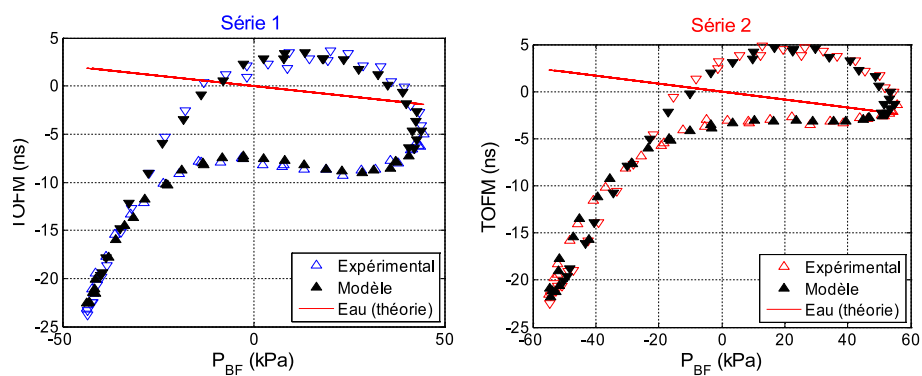


FIGURE 5.27 – Modélisation à l'ordre 3 des diagrammes instantanés du TOFM dans deux séries de billes creuses. Les triangles ( $\Delta$ ) indiquent les valeurs de pression basse-fréquence croissantes, et les triangles inversés ( $\nabla$ ) les valeurs décroissantes.

### 5.3. CARACTÉRISATION DE BILLES PLEINES ET CREUSES

de TOFM. Les incertitudes sont calculées à partir des écarts-types intracuves. Les valeurs très élevées des écarts-types signent une évolution très importante des paramètres non linéaires au cours de la cinétique de crémage, alors qu'en comparaison le paramètre linéaire de vitesse  $c$  varie bien moins fortement.

| Nombre<br>de<br>séries | $c$<br>(m/s) | $A$<br>(GPa) | $B/A$      | $\omega\eta_B/A$ | $C/A$<br>$\times 10^6$ | $\omega\eta_C/A$<br>$\times 10^6$ | $D/A$<br>$\times 10^{12}$ | $\omega\eta_D/A$<br>$\times 10^{12}$ | Offset<br>(ns) |
|------------------------|--------------|--------------|------------|------------------|------------------------|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|----------------|
| 2                      | 2055         | 2,96         | -109,5     | 33,3             | 7,2                    | 2,3                               | -0,4                      | -0,1                                 | -9,6           |
|                        | $\pm 6$      | $\pm 0,02$   | $\pm 68,3$ | $\pm 13,6$       | $\pm 3,8$              | $\pm 0,8$                         | $\pm 0,2$                 | $\pm 0,1$                            | $\pm 4,7$      |

TABLE 5.9 – Valeurs numériques des paramètres linéaires ( $c$  et  $A$ ), non linéaires aux ordres quadratique ( $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$ ), cubique ( $C/A$  et  $\omega\eta_C/A$ ), quartique ( $D/A$  et  $\omega\eta_D/A$ ), et de l'offset dans des billes creuses. Les écarts-types représentent la reproductibilité intracuve.

#### 5.3.3.2 Mise en évidence de l'asymétrie compression/dilatation

Les niveaux de non-linéarité atteints sont plus importants en dilatation qu'en compression. Un parallèle peut alors être fait avec les agents de contraste (UCA, *ultrasound contrast agents*). Les agents de contraste sont des microbulles de gaz encapsulées dans une coque phospholipidique. Utilisés en médecine, ils peuvent aider au diagnostic (amélioration du contraste en imagerie échographique) ou à la thérapie (passage d'agents thérapeutiques dans un organe par sonoporation). Ces agents de contraste dispersés dans de l'eau, testés notamment avec la méthode DAET, ont manifesté un comportement non linéaire plus important en compression [61, 132]. Toutefois, Marmottant *et al.* [133] ont montré que quand la coque devient plus fine et plus rigide, les agents de contraste peuvent produire des niveaux de non-linéarité importants aussi bien en compression qu'en dilatation. La coque d'une bille creuse étant faite de silice, nous pensons qu'elle pourrait posséder une rigidité suffisante pour créer des réponses non linéaires plus importantes en dilatation.

#### 5.3.3.3 Sensibilité au phénomène de crémage

Les séries testées ont montré des cinétiques de crémage. Au fur et à mesure du temps, les billes creuses (moins denses que le fluide environnant) remontent à la surface, laissant une couche d'eau apparaître au fond de la cuve. Dans la série 2, des couches d'eau sont apparues en dessous et au dessus du milieu granulaire. L'apparition d'un autre phénomène évolutif en même temps que le crémage rend l'interprétation de cette cuve plus délicate. Nous nous intéresserons donc uniquement au crémage de la série 1. Comme le montrent les diagrammes instantanés de la figure 5.28, les niveaux d'amplitude du TOFM augmentent dans le temps pour les phases de dilatation ( $P_{BF} < 0$ ). Le TOFM ne semble pas évoluer pendant les phases de compression, mettant en évidence un effet de seuil. De même, les niveaux de la RAM augmentent davantage dans les phases de dilatation au cours du temps.

Les variations des paramètres non linéaires sont représentées sur la figure 5.29 en fonction du temps. On peut observer une augmentation positive de  $C/A$  et  $\omega\eta_B/A$ , ainsi

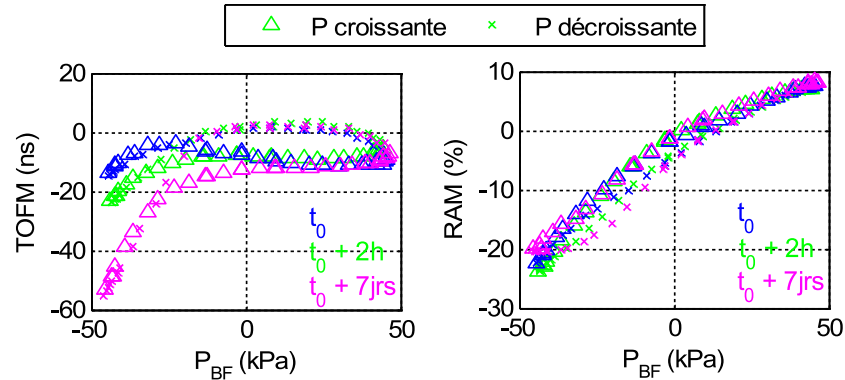


FIGURE 5.28 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans la série 1 des billes de silice creuses à différents instants après la première mesure DAET ( $t_0$ ).

qu'une augmentation en valeur absolue de  $B/A$ ,  $D/A$ ,  $\omega\eta_D/A$  et de l'offset. Seul  $\omega\eta_C/A$  ne présente pas d'augmentation évidente. Nous pouvons donc conclure que le crémage en tassant de plus en plus le milieu granulaire, mène à une augmentation des amplitudes des non-linéarités, ce qui en font de bons indicateurs pour suivre les phénomènes de crémage ou sédimentation de certains milieux granulaires.

## 5.4 Étude préliminaire sur les poudres sèches

Dans les sections précédentes, nous avons montré la pertinence de la méthode DAET pour caractériser le comportement des milieux granulaires, et notamment d'une poudre de microbilles creuses contenant de l'air et saturée en eau. Nous allons à présent voir quelle est la sensibilité de la méthode dans des poudres où l'air constitue cette fois le milieu environnant. Ces poudres sont notamment utilisées dans les fards à paupière ou fonds de teint... Les travaux présentés dans cette section ont été réalisés avec l'aide de Nicolas Lhermite lors de son stage de DUT Mesures Physiques.

### 5.4.1 Matériels et méthodes

Le milieu étudié est constitué de billes de PMMA saturées d'air (Ganzpearl, diamètre moyen  $8 \mu m$ ). L'atténuation des ondes ultrasonores dans ce milieu plein d'air est très élevée, ce qui a notablement compliqué les mesures DAET. Nous avons alors été obligés de travailler à très basse fréquence ultrasonore. Lors de la propagation de l'onde ultrasonore, le signal réceptionné peut présenter de nombreuses salves qui rendent difficile l'identification de l'écho correspondant à la propagation dans les microbilles. En effet, nous avons suspecté une propagation de l'onde essentiellement dans les parois de la cuve de test. Des mesures préliminaires ont finalement permis d'estimer la vitesse de propagation dans ces milieux entre 200 et 300 m/s.

Le niveau de compaction du milieu influe sur la forme du signal reçu. Un protocole de compaction du milieu a donc été mis en place pour obtenir un signal construit et une bonne

## 5.4. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE SUR LES POUDRES SÈCHES

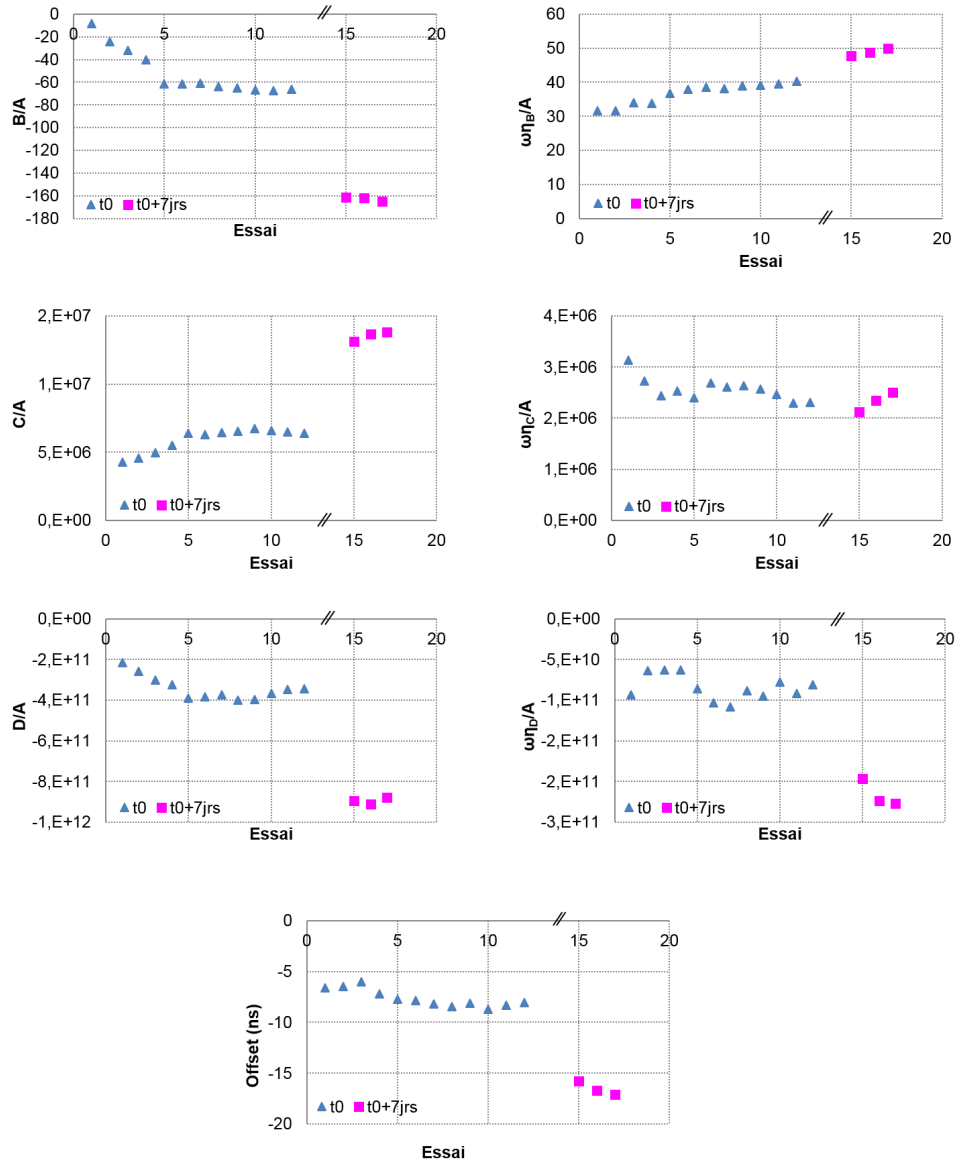


FIGURE 5.29 – Offset et paramètres non linéaires à l'ordre quadratique ( $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$ ), cubique ( $C/A$  et  $\omega\eta_C/A$ ) et quartique ( $D/A$  et  $\omega\eta_D/A$ ) dans des billes creuses. Les mesures 1 à 12 sont effectuées sur 2 heures le premier jour, et les mesures de 15 à 17 ont lieu 7 jours plus tard.

## 5.4. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE SUR LES POUDRES SÈCHES

reproductibilité entre les séries. Le compactage du milieu est réalisé en faisant subir à la cuve de test une série de secousses ou "taps" à une fréquence régulière. Pour cela, la cuve est disposée dans un bécher contenant la poudre. Une masse, posée au dessus de la poudre, descend au fur et à mesure des taps provoquant la compaction du milieu. La cuve est alors délicatement sortie du bécher afin d'y visser le couvercle. Ce système permet d'obtenir une masse volumique apparente de  $730 \text{ kg/m}^3$  et une compacité du milieu de 60%. Pour ce niveau de compaction, la fréquence de travail privilégiée de l'onde ultrasonore est de 70 kHz.

### 5.4.2 Résultats des mesures DAET dans les poudres sèches

Dans les poudres sèches, une hystérésis importante et un offset positif ont été observés sur les diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM, comme le montre la figure 5.30. Les niveaux de TOFM sont très élevés. Ces valeurs sont liées à la vitesse de propagation des impulsions ultrasonores très basse dans ces milieux granulaires à base d'air (200 à 300 m/s). Bien que l'amplitude du TOFM soit particulièrement élevée, la valeur de  $\frac{B}{A} = \frac{-2\rho c^3}{L} \left( \frac{TOFM}{P_{BF}} \right)$  ne l'est pas tant, puisqu'elle atteint 75 pour l'amplitude de pression la plus haute.

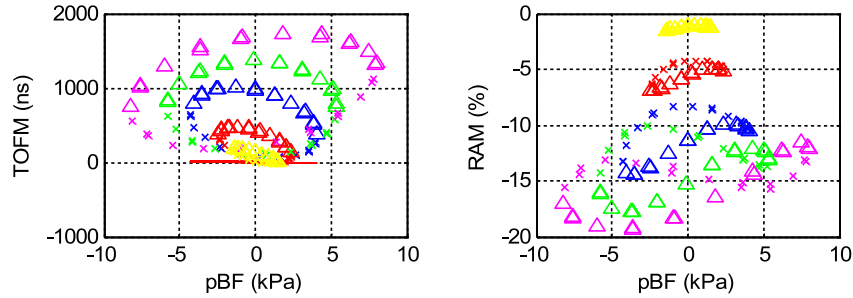


FIGURE 5.30 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans une cuve de test remplie de poudre de PMMA. Les valeurs de l'amplitude maximale consigne de l'onde basse-fréquence sont variées : 40 mV ( $\Delta$ ), 80 mV ( $\Delta$ ), 150 mV ( $\Delta$ ), 200 mV ( $\Delta$ ) et 250 mV ( $\Delta$ ).

L'offset positif du TOFM correspond à un ramollissement (*softening*) du milieu, apparaissant seulement dans des milieux très non linéaires. Ce *softening* est corroboré par l'augmentation de l'atténuation ( $RAM < 0$ , i.e. absorption du milieu). Quand l'amplitude maximale de la pression basse-fréquence est augmentée, les courbes du TOFM évoluent de manière non linéaire. Le paramètre  $B/A$  diminue d'une valeur positive (+75)   une valeur négative (−48), menant à une inversion de pente sur le diagramme instantané de la figure 5.30. Encore une fois, l'évolution du paramètre  $B/A$  montre une haute dépendance de la non-linéarité sous pression hydrostatique, similairement aux résultats précédents des billes de verre en contact dans la gélatine de la figure 5.21.

Les mesures ultrasonores dans cette poudre sèche sont assez difficiles, puisque le milieu est très atténuant. La fréquence de l'onde sonde a été choisie à 70 kHz. De fait, les

transducteurs de fréquence centrale 1 MHz n'étaient pas les plus adaptés pour des fréquences d'utilisation aussi basses. Une compréhension de l'interaction entre l'onde pompe et l'onde sonde reste encore à étudier pour des fréquences ultrasonores aussi proches de l'onde basse-fréquence (rapport 20 entre les deux). En outre, le temps de propagation d'une impulsion ultrasonore couvre quasiment la moitié d'une période basse-fréquence. La présence d'air dans l'échantillon impacte également l'onde pompe, dont l'amplitude peut difficilement atteindre 10 kPa. Toutefois, ces amplitudes de pression basse-fréquence apparemment faibles, ont permis de mesurer des valeurs de paramètres non linéaires importantes et reproductibles au sein d'une même cuve.

### 5.5 Étude préliminaire sur les mousses

L'enjeu de la caractérisation des mousses est important, car ce milieu est utilisé dans de nombreux secteurs : alimentaire et cosmétique bien entendu, mais également dans des secteurs moins attendus comme le cas de la décontamination radioactive des centrales nucléaires. Les mousses de décontamination radiologique contiennent 90% d'air et permettent de diminuer la quantité de réactifs utilisés et le volume de déchets radioactifs produits (10 fois moins de volume qu'avec une projection de liquide) [134]. La mousse est un milieu fragile et bien souvent détruit dès lors qu'il est caractérisé par des méthodes mécaniques et rhéologiques. La conductimétrie et l'imagerie permettent de mesurer la hauteur de mousse, la taille des bulles, la fraction liquide... mais la technique DAET caractérise leur comportement en compressibilité. C'est une approche nouvelle et complémentaire.

#### 5.5.1 Matériels et méthodes

Des mousses à base d'une émulsion d'huile dans l'eau stabilisée par une protéine ont été foisonnées au laboratoire de LVMH Recherche. Pour ce milieu, la cuve de test a été adaptée avec un couvercle et une base amovibles. Cette configuration nous permet de remplir la cuve de test en effectuant un carottage rapide dans la mousse. Les couvercles supérieur et inférieur sont vissés avec soin afin de préserver l'intégrité de la mousse.

Le choix de la fréquence ultrasonore n'est pas simple, puisque nous suspectons l'impulsion ultrasonore de se propager principalement dans la cuve de Plexiglas à haute fréquence, plutôt que dans la mousse. En ce sens, nous avons rencontré les mêmes difficultés que les mesures dans les poudres sèches (section 5.4 précédente). Une fréquence de 110 kHz a semblé être le compromis optimal. La figure 5.31 présente alors le signal ultrasonore obtenu dans deux séries de mousses différentes. Nous pouvons y repérer l'écho correspondant à la propagation de l'onde à travers la mousse.

#### 5.5.2 Résultats des mesures DAET dans les mousses

Les diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM présentent une répétabilité correcte au sein d'un même échantillon (cf. figure 5.32). Toutefois, la différence entre les diagrammes de la figure 5.32.a et 5.32.b signe une mauvaise reproductibilité entre deux échantillons testés.

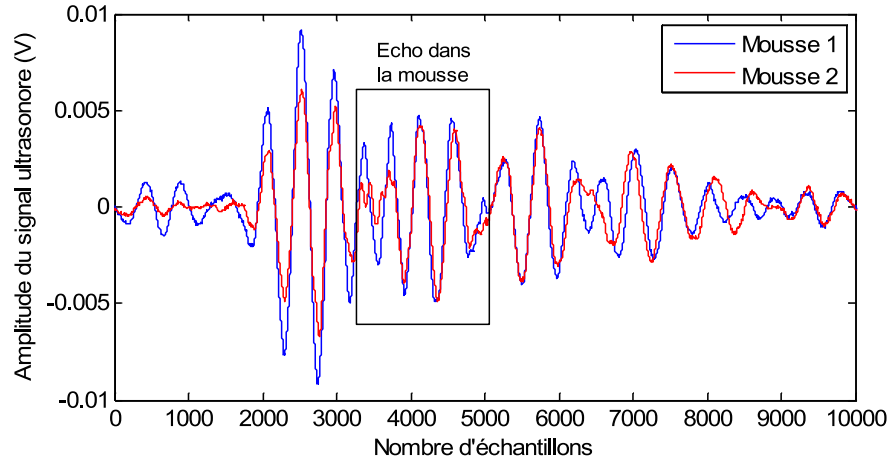


FIGURE 5.31 – Signal réceptionné après propagation de l'onde ultrasonore au travers de deux séries de mousse avec  $f_{US} = 110$  kHz,  $F_{ech} = 50$  MHz et sans sollicitation basse-fréquence.

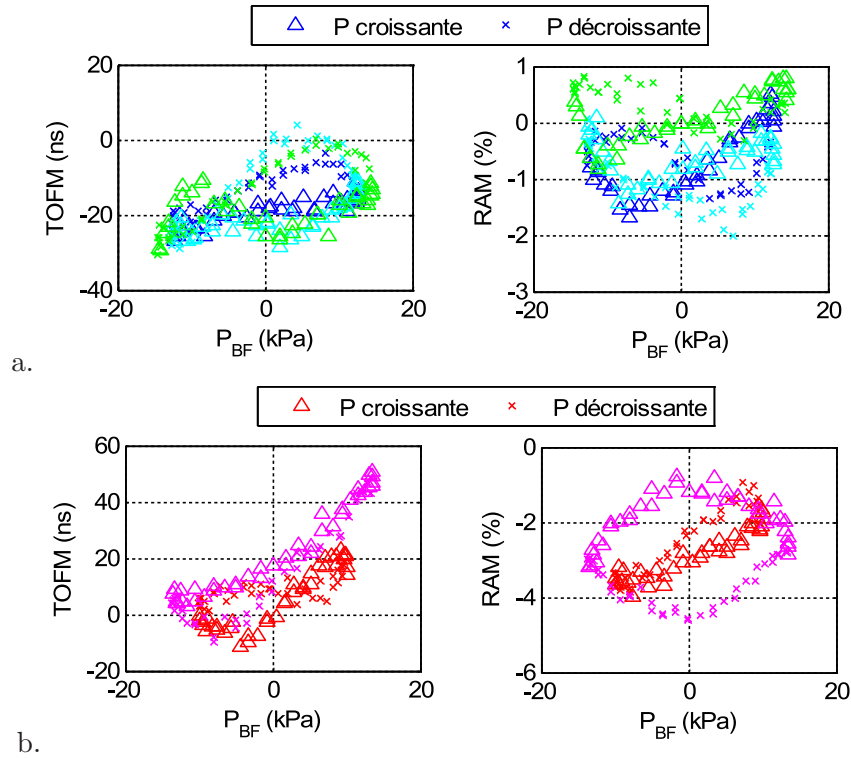


FIGURE 5.32 – Diagrammes instantanés du TOFM et de la RAM dans deux séries de mousse avec  $f_{US} = 110$  kHz et  $f_{tir} = 5$  kHz. L'amplitude maximale de sollicitation basse-fréquence varie : 350 mV pour les essais 1 ( $\triangle$ ) et 2 ( $\triangle$ ), 400 mV pour l'essai 3 ( $\triangle$ ) de la série 1 ; 300 mV pour l'essai 1 ( $\triangle$ ) et 400 mV pour l'essai 2 ( $\triangle$ ) de la série 2.

## 5.6. CONCLUSION

---

L'application du modèle de viscoélasticité non linéaire a néanmoins permis d'obtenir une estimation du paramètre non linéaire élastique  $B/A$ , toujours négatif et pouvant atteindre -10 dans la série 2. Après la mesure DAET des cuves, la mousse semblait légèrement défoisonnée. Nous suspectons alors une destruction de la mousse par l'onde pompe basse-fréquence. Il serait alors judicieux de continuer ces expériences à plus basse amplitude de sollicitation.

## 5.6 Conclusion

Dans cette partie, différents milieux granulaires (billes de verre non compactées saturées d'eau ou de gélatine, billes de silice pleines et creuses saturées d'eau et poudres sèches de PMMA) ont été étudiés. Les milieux granulaires ont montré une hystérésis importante et des valeurs de paramètre non linéaire  $B/A$  très élevées. L'essentiel des non-linéarités observées correspond aux contacts entre les billes. Les milieux environnants : eau, gel, air, viennent modifier de façon conséquente ces valeurs. En particulier, une asymétrie additionnelle entre les phases de compression et dilatation a été observée dans les billes creuses. La méthode s'est révélée particulièrement pertinente pour suivre une cinétique de crémage, mais aussi une sédimentation. Enfin, la méthode DAET pourrait aussi renseigner de façon très sensible les phénomènes de percolation.

# Conclusion

Ce travail de thèse s’est inscrit dans une démarche de valorisation industrielle de la méthode d’Acousto-Élasticité Dynamique (DAET), initialement développée au laboratoire pour une application médicale : détection de micro-endommagement du tissu osseux (Thèses de G. Renaud [1] et H. Moreschi [2]). Outre la sensibilité de cette technique à la détection de microfissures, elle s’est également avérée pertinente pour mesurer les propriétés viscoélastiques de fluides complexes, notamment dans les secteurs de l’agroalimentaire et de la cosmétique.

Nous avons d’abord présenté les enjeux industriels et économiques de ces secteurs d’activité. Ce sont en effet des industries confrontées au développement de nouveaux produits, de nouvelles textures, de viscoélasticité toujours plus complexe afin d’une part de répondre aux satisfactions des clients ou à des fonctionnalités particulières, et d’autre part de gagner en compétitivité. Pour ce faire, ces industries sont très intéressées par le développement d’un outil de mesure sensible aux propriétés viscoélastiques et sans contact (exigences sanitaires) pour le contrôle qualité en ligne d’un produit en cours de fabrication. Le partenariat avec la société LVMH - Dior Recherche et deux laboratoires de rhéologie (PPMD UMR 7617, LRGP UMR 7274) a permis de mieux cibler les milieux d’intérêts et de confronter nos résultats acoustiques à leur expertise en matière de rhéologie.

Le second chapitre donne une brève description de la méthode DAET, et notamment de l’obtention des signatures rhéoacoustiques des milieux : modulations de temps de vol (TOFM) et d’amplitude (RAM) des impulsions ultrasonores, en fonction de la pression basse-fréquence appliquée. Nous avons en outre montré les principaux facteurs extrinsèques pouvant affecter la mesure :

1. la faible influence de la cuve contenant l’échantillon à tester,
2. le déphasage significatif induit par les phénomènes de diffraction de l’onde pompe basse-fréquence et de convection des impulsions ultrasonores par l’onde pompe,
3. l’erreur de mesure de l’amplitude de pression induite également par la diffraction de l’onde pompe.

Nous avons néanmoins minimisé ces erreurs en les corrigeant à chaque fois par la valeur qui nous semblait pertinente.

Afin de pouvoir décrire l’ensemble des comportements observés expérimentalement sur les diagrammes instantanés - TOFM et RAM en fonction de la pression basse-fréquence - et surtout en extraire un *score* ou des indicateurs liés aux variations des propriétés viscoélastiques, nous avons proposé un modèle au croisement des disciplines de l’acoustique non linéaire et de la rhéologie dans le chapitre 3. En opérant un développement polynomial

du module longitudinal complexe  $M^*$ , nous aboutissons à l'identification de modules viscoélastiques linéaires  $A^*$  (ordre 0) et non linéaires  $B^*$ ,  $C^*$ ... (ordre 1 et supérieur). Adapté à la mesure DAET, ce modèle permet de quantifier les variations de la viscoélasticité par l'intermédiaire des paramètres non linéaires élastiques ( $B/A$ ,  $C/A$ ...) et visqueux ( $\omega\eta_B/A$ ,  $\omega\eta_C/A$ ...). Indépendamment des travaux très récents de Rivière *et al.* [104] (projections du TOFM et de la pression basse-fréquence sur une base orthonormée), Favrie *et al.* [106] (modèle physique décrivant les phénomènes viscoélastiques non linéaires à court terme et à long terme, *i.e.* dynamique lente), et Gliozzi *et al.* [105] (simulation d'une expérience DAET utilisant l'espace de Preisach-Mayergoyz pour décrire les non-linéarités hystérétiques élastiques) qui ont également cherché à décrire les expériences DAET, nous proposons une modélisation originale pour quantifier les non-linéarités viscoélastiques. L'application de ce modèle à nos signaux expérimentaux a nécessité un traitement des signaux dédié (dépliage de spectre, rephasage) pour finalement permettre une estimation correcte des paramètres viscoélastiques non linéaires. Ce modèle a été implémenté dans le programme d'analyse des signaux ultrasonore et basse-fréquence bruts (DAET), permettant d'automatiser l'estimation des paramètres viscoélastiques non linéaires à partir des données du TOFM et de la pression expérimentale. Il pourra être un outil utile pour établir un *score* de viscoélasticité de compression en routine industrielle.

La pertinence de l'approche DAET pour l'étude des milieux cosmétiques s'est faite en deux temps. Nous avons d'abord testé des fluides homogènes et ensuite des milieux plus complexes, dont les natures ou textures ont une valeur ajoutée dans l'industrie cosmétique. Tout d'abord, la méthode DAET a été validée sur des milieux newtoniens (eau, huiles) et viscoélastiques (gels) montrant les signatures des non-linéarités viscoélastiques classiques : droite sur la courbe du TOFM ( $B/A < 15$ ) et faible hystérésis ( $\omega\eta_B/A < 1$ ), RAM proche d'un niveau de bruit et peu de dépendance vis-à-vis de l'amplitude de sollicitation de l'onde pompe. L'erreur moyenne du paramètre  $B/A$  dans ces fluides est faible, en général inférieure à 5%. Une sensibilité significative des paramètres viscoélastiques non linéaires vis-à-vis de la nature du fluide testé a pu être mise en évidence. On a observé une diminution de  $B/A$  et  $\omega\eta_B/A$  lorsque la masse moléculaire des huiles diminue. Ni la viscosité de cisaillement, ni la viscosité longitudinale ne semblent avoir d'influence directe sur les paramètres viscoélastiques non linéaires. La méthode DAET s'avère donc être une méthode complémentaire aux méthodes de rhéologie classique.

Deux cinétiques de transformation fluide à solide ont été suivies, à savoir celles du silicone et de la gélatine porcine. Le suivi DAET de la polymérisation d'un silicone à température constante (25°C) a permis de mettre en évidence et de façon reproductible deux phases physiques différentes : liquide (ou coulant) d'une part et solide (ou collant) d'autre part, en utilisant les variations du paramètre non linéaire  $B/A$ . Les paramètres linéaires (vitesse et atténuation) ne permettent pas de distinguer ces deux phases différentes. Le suivi DAET de la gélification a donné un résultat trop compensé par les variations de température. Toutefois, le paramètre linéaire du temps de vol permet de déterminer un temps de gel, cohérent avec des mesures rhéologiques.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats DAET relatifs aux milieux granulaires multiphasiques et aux mousses. Dans les billes de verre saturées en eau, les diagrammes DAET nécessitent une description des non-linéarités viscoélastiques à l'ordre cubique ( $C^*$ ). Toutefois le paramètre non linéaire visqueux cubique  $\omega\eta_C/A$  est très bruité.

## CONCLUSION

---

Les milieux environnants (eau/gélatine dure) viennent modifier de façon conséquente les valeurs des non-linéarités élastiques ( $B/A$  : de  $56 \pm 10$  à  $68 \pm 13$ ) mais surtout visqueuses ( $\omega\eta_B/A$  : de  $23 \pm 2$  à  $14 \pm 3$ ). Trois tailles de billes ( $75 \mu m$ ,  $250 \mu m$  et  $600 \mu m$ ) ont été testées dans l'eau avec des conditions DAET comparables. Seul le rapport  $(\omega\eta_B/A)/(B/A)$  augmente significativement avec la taille des billes (respectivement 26%, 41%, 86%) signant une augmentation des non-linéarités dissipatives comparativement aux non-linéarités élastiques. Une augmentation significative ( $\times 2$ ) des non-linéarités élastiques aux ordres quadratique et cubique a été observée lorsque les billes sont testées en condition de cuve ouverte (milieu non confiné). Nous l'avons principalement attribuée à une sollicitation directe des billes par l'onde basse-fréquence en milieu ouvert. En cuve fermée, une partie de l'énergie de sollicitation est transmise dans les parois de la cuve, et donc ne contribue pas à faire « bouger » les billes. L'essentiel des non-linéarités observées est dû aux contacts entre billes. Deux compacités très proches (saturation en billes et décompaction très légère) ont été testées dans un milieu environnant de type gélatine. Quand toutes les billes sont en contact (compacité 56%), on observe de fortes non-linéarités viscoélastiques cubiques et quadratiques ( $B/A = 68 \pm 13$ ). On mesure de très faibles non-linéarités élastiques  $B/A = 12 \pm 1$ , pour le milieu peu compacté (compacité 51%), signant un comportement de fluide homogène. Cette dernière expérience montre un intérêt potentiel pour l'étude des phénomènes de percolation par la méthode DAET.

Dans les milieux triphasiques (billes creuses saturées d'eau), les niveaux de non-linéarités viscoélastiques sont encore plus élevés ( $B/A = -110$ ) et nécessitent 3 ordres d'harmoniques (quartique) pour bien décrire les comportements. En effet, les diagrammes du TOFM exhibent une asymétrie additionnelle entre les phases de compression et dilatation, et des valeurs de  $B/A$  négatives. Les paramètres non linéaires élastiques et visqueux, à tous les ordres, se sont révélés particulièrement pertinents pour le suivi de cinétique de crémage.

La mesure DAET a donc été possible et reproductible dans des milieux parfois très atténuants, mais aussi dans des milieux présentant de faibles non-linéarités. Le modèle de viscoélasticité non linéaire s'est révélé d'une grande aide pour quantifier les expérimentations et comparer quantitativement les tendances. Il a également été d'une très grande robustesse sur l'ensemble des expériences réalisées. Les milieux fragiles et multiphasiques sont souvent délicats à mesurer par des méthodes de rhéologie standard, puisque la sollicitation mécanique peut provoquer une ségrégation, voire une destruction du milieu en cours de mesure. La méthode DAET présente justement un grand intérêt dans ce type de milieu en montrant des réponses très sensibles. Des études de faisabilité ont d'ailleurs été réalisées dans des poudres sèches compactées et des mousses. Toutefois, ces derniers résultats nécessitent une étude approfondie.

Dans la perspective de la valorisation de la méthode, une société Rheawave vient d'être créée. Son objet social est de fabriquer et commercialiser des dispositifs DAET pour caractériser les propriétés viscoélastiques de produits en cours de fabrication.

## CONCLUSION

---

# Annexes



## Annexe A

# Caractérisation rhéométrique des gels viscoélastiques : *Carbopol* et *Rhodicare*

### A.1 Présentation du protocole expérimental

Les mesures rhéologiques des gels viscoélastiques ont été faites avec l'aide d'Alex Poulin (LVMH Recherche, Saint-Jean de Braye). Le protocole des analyses rhéologiques est présenté en détail sur la figure A.1.

Des analyses oscillatoires ont été réalisées avec un rhéomètre à déformation imposée ARES. Le test DSS (*Dynamic Strain Sweep*) permet d'identifier la région linéaire des propriétés viscoélastiques. Il s'agit de faire varier l'amplitude de la déformation imposée à fréquence angulaire constante. Sur le régime linéaire précédemment identifié, le test DFS (*Dynamic Frequency Sweep*) permet d'investir les propriétés viscoélastiques. Il s'agit d'augmenter la fréquence angulaire à un niveau de déformation fixé dans le régime linéaire.

Des analyses d'écoulement ont ensuite été effectuées avec un rhéomètre à contrainte imposée AR2000. On utilise préférentiellement ce rhéomètre pour déterminer le seuil d'écoulement et la viscosité.

Tuesday, September 06, 2011

#### Anaynes oscillatoires

##### Carbopol

Geometry Type = Parallel Plates (ParaPlate)  
Diameter = 25.0 [mm]  
Gap = 2.0 [mm]

##### Test Type = Dynamic Strain Sweep

Frequency = 1.0 [Hz]  
Temperature = 25.0 [°C]  
Sweep Mode = Log  
Initial Strain = 3.20e-05 [ ]  
Final Strain = 3.0 [ ]  
Points Per Decade = 10 [ ]

##### Test Type = Dyn Strain Frequency Sweep

Strain = 0.005 [ ]  
Temperature = 25.0 [°C]  
Sweep Mode = Log  
Initial Frequency = 10.0 [Hz]  
Final Frequency = 0.01 [Hz]  
Points Per Decade = 10 [ ]  
Delay Before Test = On  
Delay Before Test = 2:00 [s or h:m:s]

##### Rhodicare

Geometry Type = Cone and Plate (ConePlate)  
Diameter = 25.0 [mm]  
Cone Angle = 0.04 [radians]  
Gap = 0.051 [mm]

##### Test Type = Dynamic Strain Sweep

Frequency = 1.0 [Hz]  
Temperature = 25.0 [°C]  
Sweep Mode = Log  
Initial Strain = 1.25e-04 [ ]  
Final Strain = 12.0 [ ]  
Points Per Decade = 10 [ ]

##### Test Type = Dyn Strain Frequency Sweep

Strain = 0.05 [ ]  
Temperature = 25.0 [°C]  
Sweep Mode = Log  
Initial Frequency = 10.0 [Hz]  
Final Frequency = 0.01 [Hz]  
Points Per Decade = 10 [ ]  
Delay Before Test = On  
Delay Before Test = 2:00 [s or h:m:s]

#### Anaynes d'écoulement

Géométrie: Cône de 40mm, 4°, gap de 100μ  
Balayage en contrainte variation Log de  $6 \cdot 10^{-3}$  Pa à 1000 Pa  
Température 25°C

FIGURE A.1 – Protocole expérimental

### A.2 Analyses oscillatoires

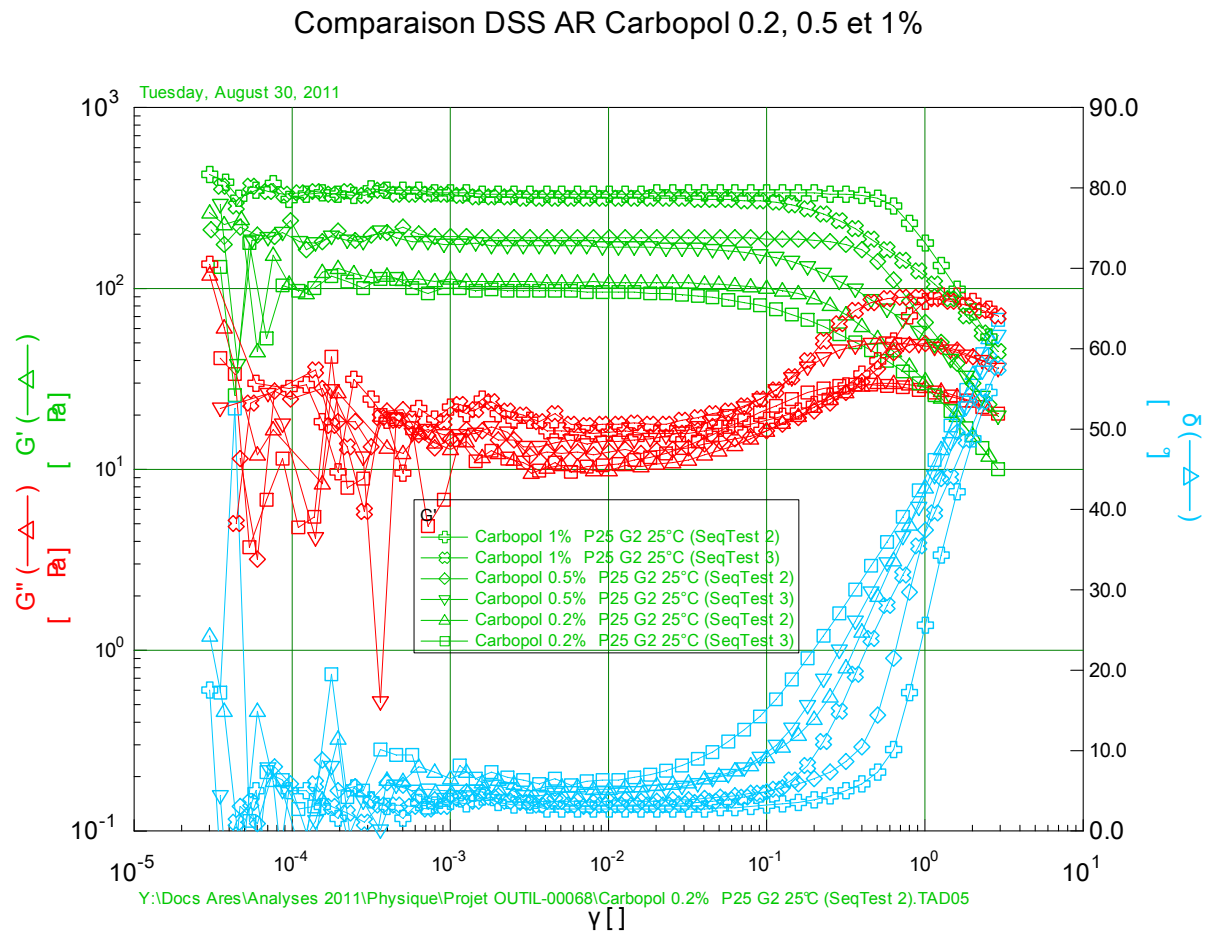


FIGURE A.2 – Balayage en déformation dans les gels de Carbopol à différentes concentrations.

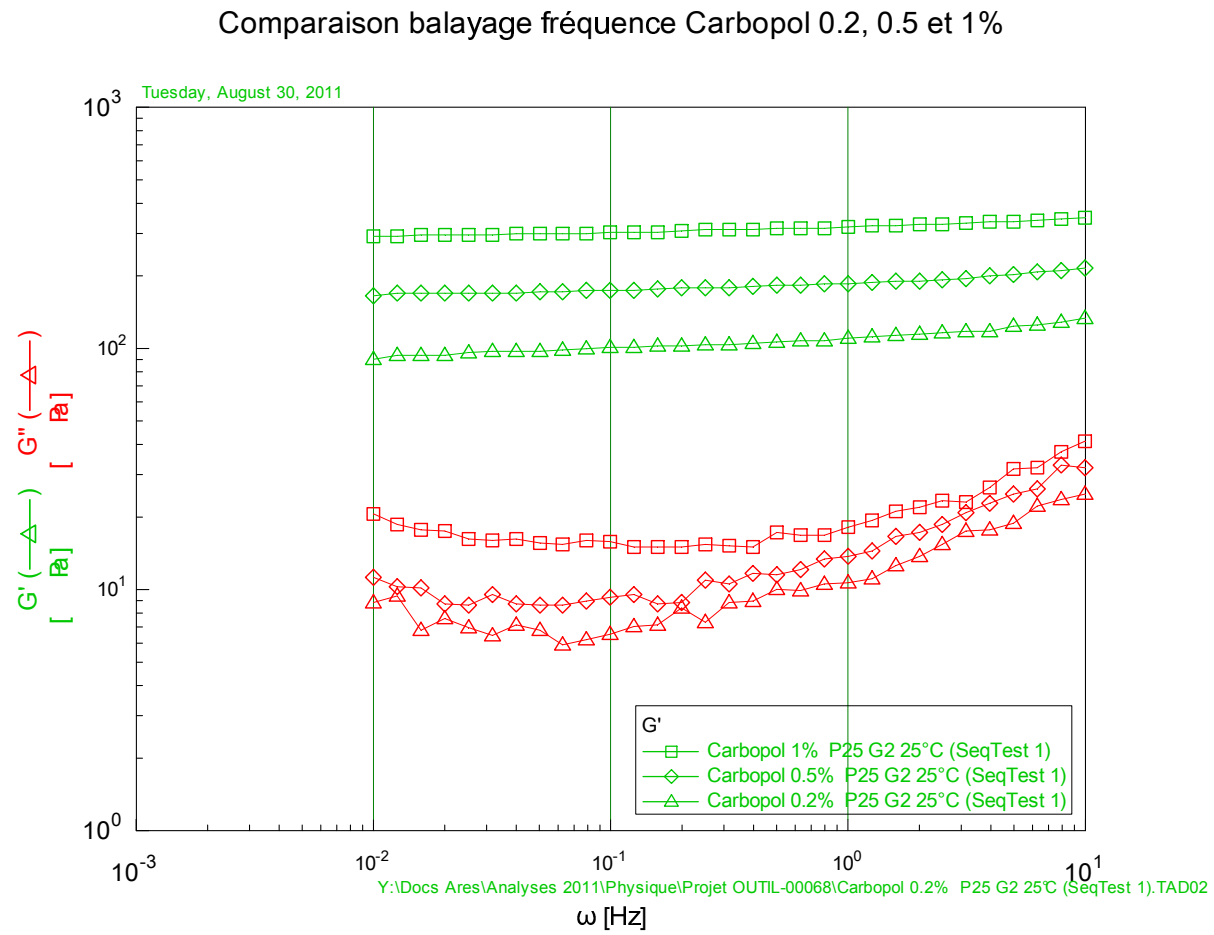


FIGURE A.3 – Balayage en fréquence dans les gels de Carbopol à différentes concentrations.

## Comparaison DSS AR rhodicaire 0.5 et 1%

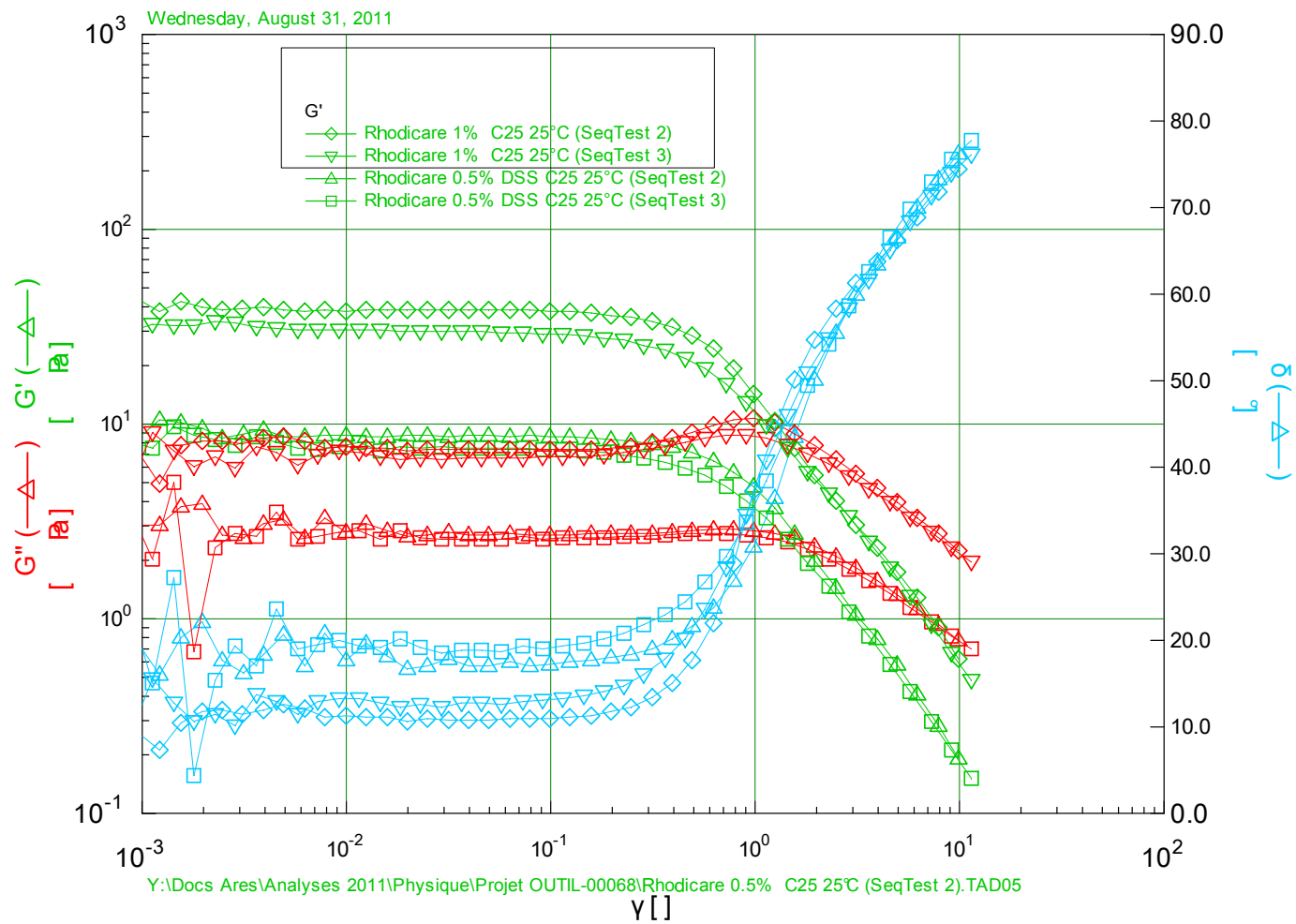


FIGURE A.4 – Balayage en déformation dans les gels de Rhodicare à différentes concentrations.

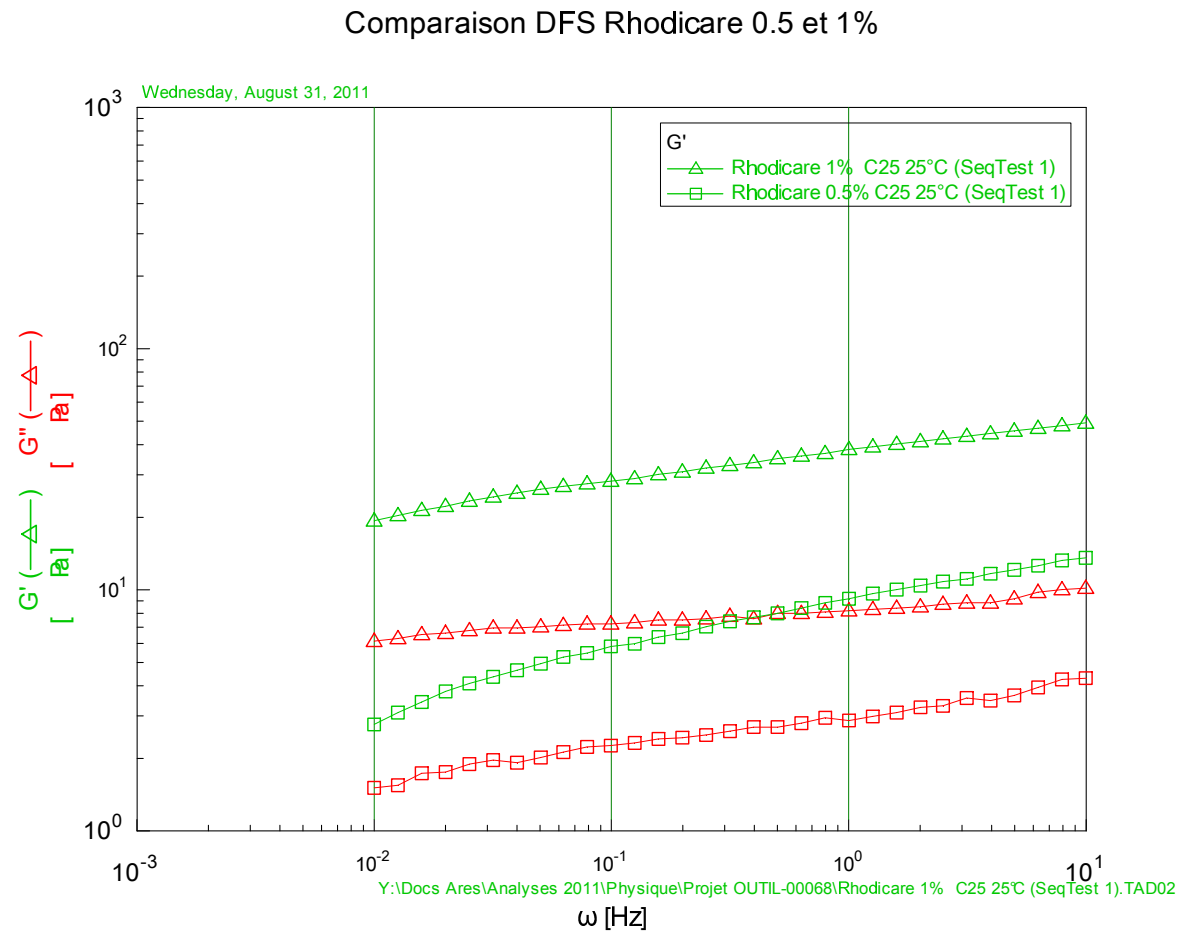


FIGURE A.5 – Balayage en fréquence dans les gels de Rhodicare à différentes concentrations.

## A.3 Analyses d'écoulement

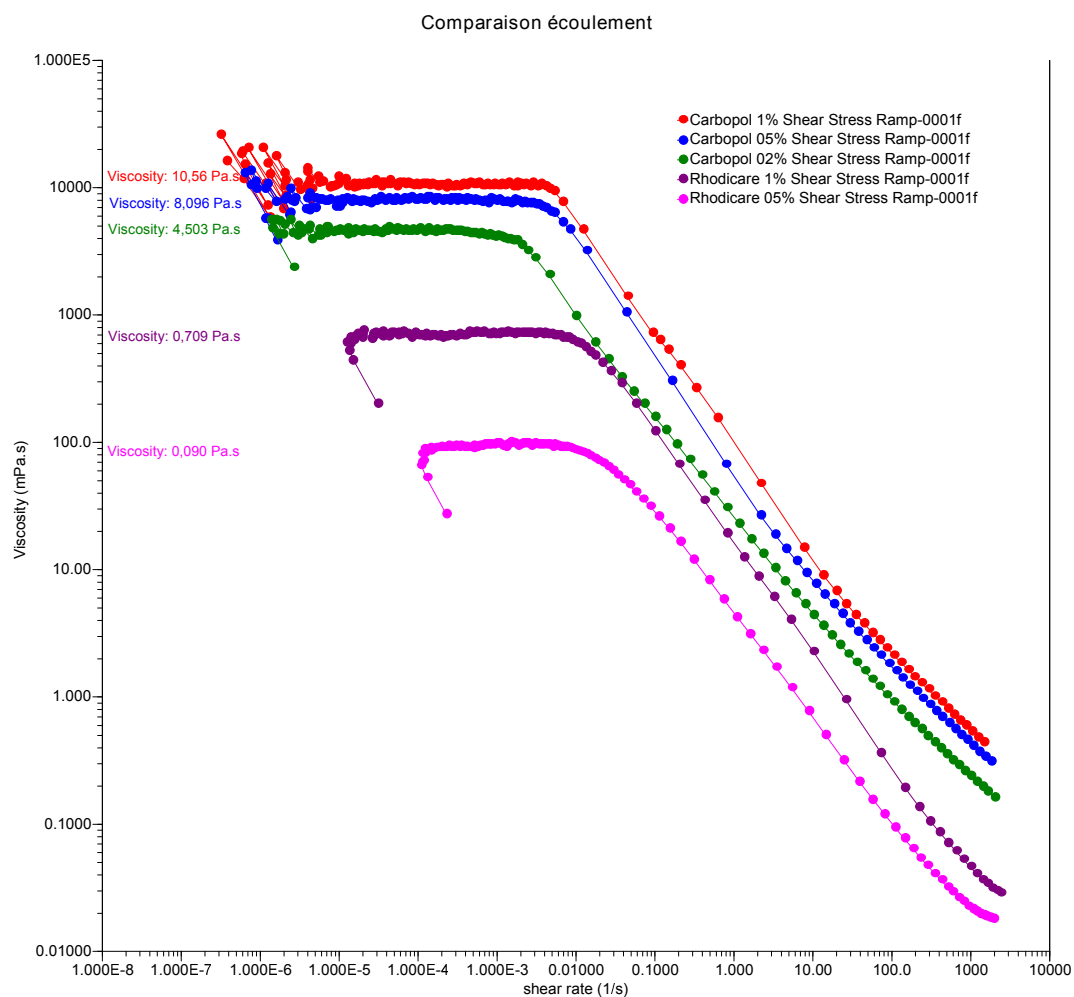


FIGURE A.6 – Courbes de viscosité des différents gels.

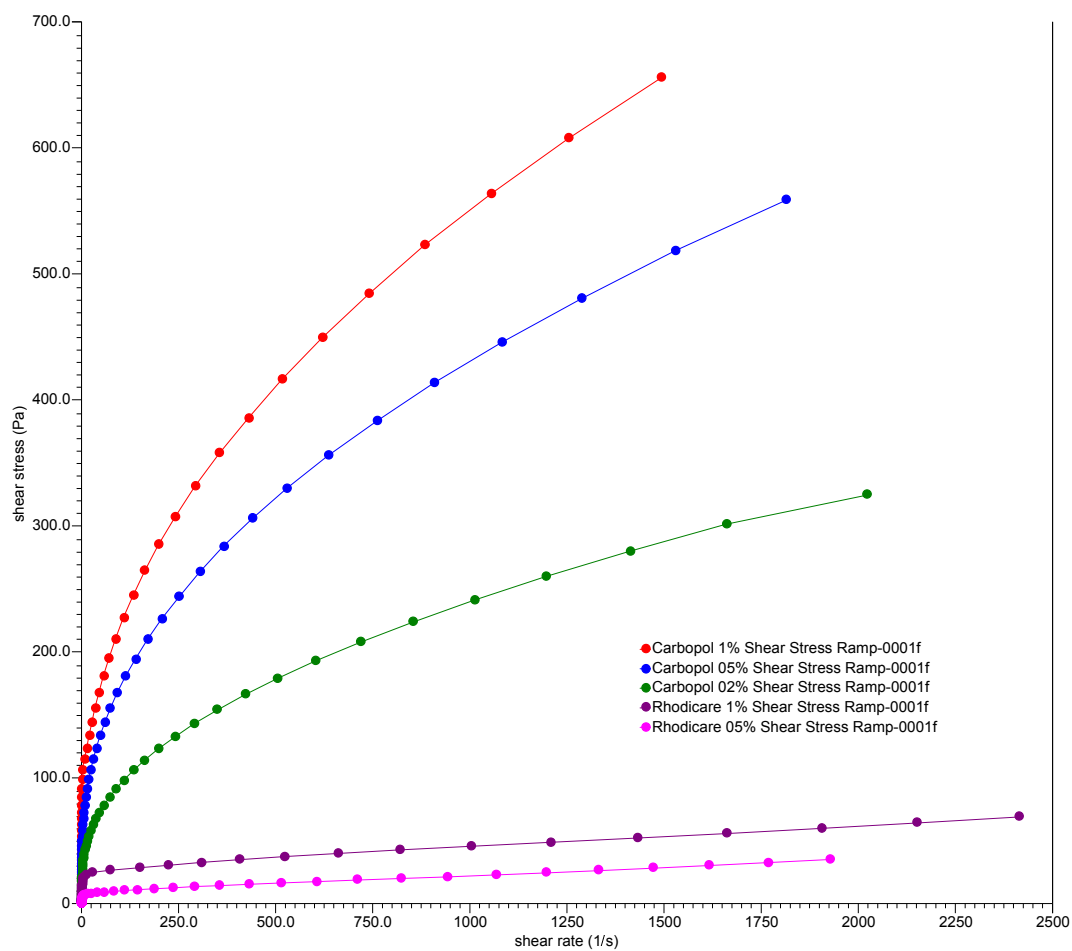


FIGURE A.7 – Seuils d'écoulement des différents gels.

## Annexe B

# Caractérisation rhéométrique des temps de gel dans la Gélatine et le Silicone

Les mesures de rhéométrie ont été réalisées avec l'aide d'Améline Oisel et de Guylaine Ducouret au sein du laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Milieux Dispersés dans les locaux de l'ESPCI. L'appareil utilisé est un rhéomètre RS600 à contrainte imposée.

### B.1 Présentation du protocole expérimental

Les produits testés en rhéométrie ont suivi le même protocole de fabrication que lorsqu'ils étaient testés par la méthode DAET. Le Silastic<sup>®</sup> S est préparé en respectant la proportion 100 : 10. La base et l'agent de polymérisation sont mélangés pendant 3 minutes à la spatule, puis le mélange obtenu est placé dans une cloche à vide pour être débullé pendant 5 à 10 minutes.

La solution de gélatine est préparée avec 20,0 g de gélatine pour 200 mL d'eau. Une partie du volume d'eau est versée sur la gélatine en poudre. Une fois la gélatine gonflée, l'eau restante chauffée à 50 °C est ajoutée sous agitation magnétique. L'agitation magnétique est maintenue pendant 1 h à 1 h 30 dans un bain marie thermostaté à 50 °C.

### B.2 Détermination des temps de gel

La gélatine est étudiée avec un rhéomètre RS600 à contrainte imposée et une géométrie cône-plan sablé (diamètre 35 mm, gap 150  $\mu\text{m}$  et angle 2 °). Le temps de gel est déterminé par le croisement des courbes des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  de la figure B.1, *i.e.* vers 480 s, soit 8 min.

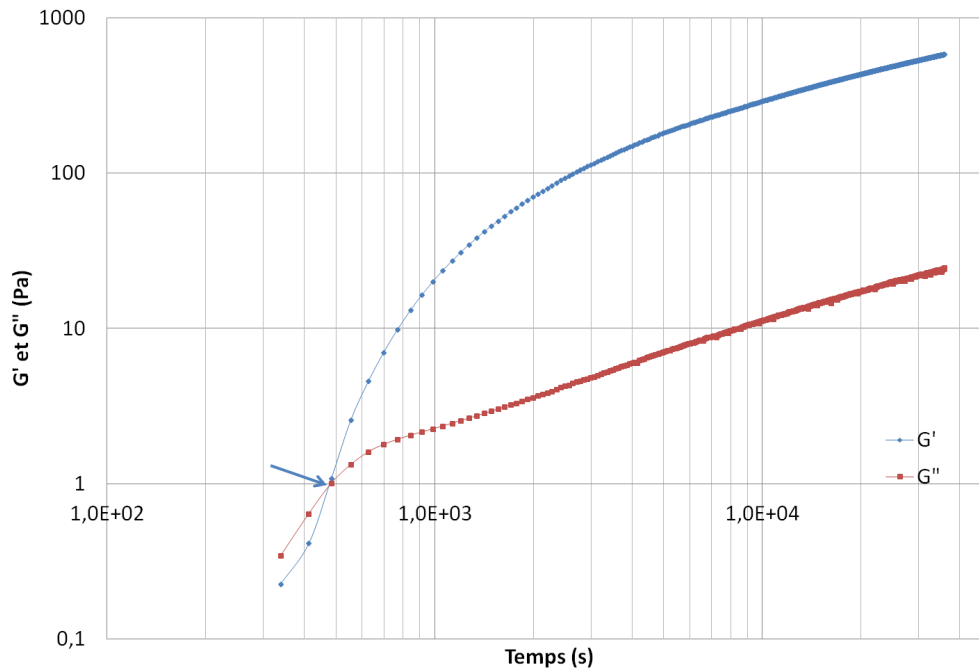


FIGURE B.1 – Évolution des modules de cisaillement en fonction du temps lors d'un suivi de gélification de la gélatine.

Le silicone est étudié avec une géométrie plan-plan strié (diamètre 35 mm, gap 95  $\mu\text{m}$ ). Le temps de gel est déterminé par le croisement des courbes des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$ . Sur la figure B.2, le temps de gel d'un premier échantillon débullé est estimé à 2 h 32 min. Celui d'un second échantillon non débullé est retardé à 2 h 53 min.

## B.2. DÉTERMINATION DES TEMPS DE GEL

---

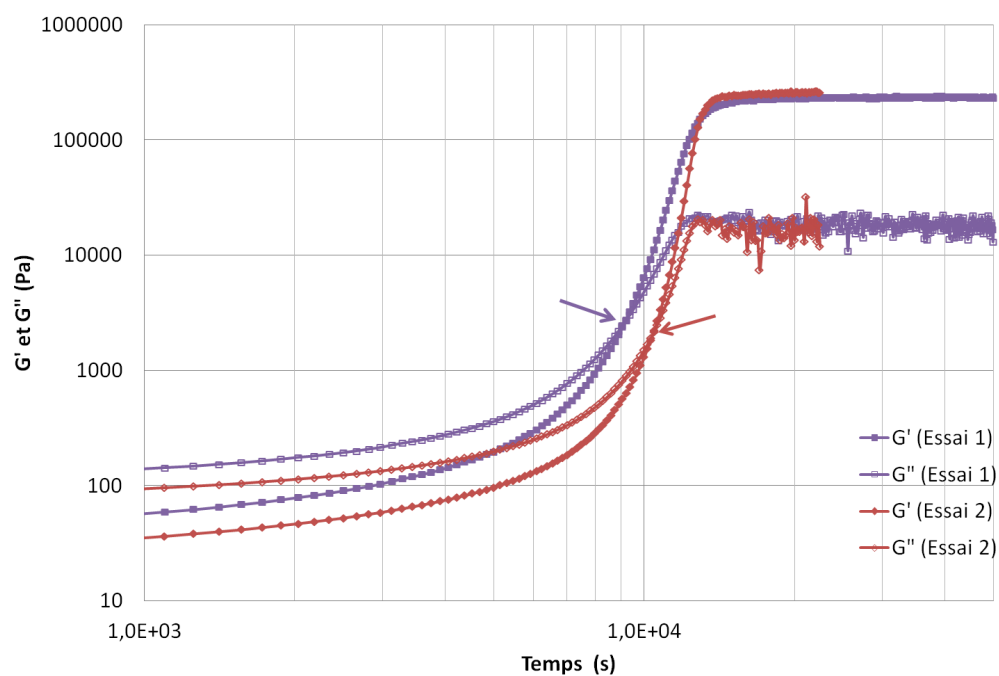


FIGURE B.2 – Évolution des modules de cisaillement en fonction du temps lors d'un suivi de prise du silicone Silastic S.

## B.2. DÉTERMINATION DES TEMPS DE GEL

---

# Bibliographie

- [1] G. RENAUD, *Mesure de non-linéarités élastiques et dissipatives par interaction d'ondes acoustiques : Application à la quantification du micro-endommagement de l'os trabéculaire*. Thèse doctorat, Université François-Rabelais de Tours, 2008.
- [2] H. MORESCHI, *Objectivation du micro-endommagement dans le tissu osseux trabéculaire par une méthode d'acousto-élasticité dynamique : répétabilité et sensibilité de la mesure des paramètres non linéaires élastiques*. Thèse doctorat, Université François-Rabelais de Tours, 2012.
- [3] J. DAVIDOVITS et F. DAVIDOVITS, « Archaeological analogues and long-term stability of geopolymeric materials. Results from the european research project geocistem », in *99 Geopolymer International Conference*, vol. 105, p. 283–295, 1999.
- [4] G. BERNIER, « Formulation des bétons », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. C2210, p. 1–26, 2004.
- [5] CIMBÉTON, *Tome 2 - Les bétons : formulation, fabrication et mise en œuvre*. 2013.
- [6] D. BORTZMEYER, S. DUCERF, P. ISAMBOURG et D. LESUEUR, « Des peintures au ciment », in *Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton*, p. 159–190, EDP Science, 2002.
- [7] J. SCHER, « Rhéologie, texture et texturation des produits alimentaires », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. F3300, p. 1–16, 2006.
- [8] J.-F. TRANCHANT, A. POULIN et J.-L. GROSSIORD, « Des crèmes au vernis à ongles », in *Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton*, p. 191–221, EDP Science, 2002.
- [9] H. DE CLERMONT-GALLERANDE, « Évolution des corps gras utilisés dans la formulation des rouges à lèvres au cours des quinze dernières années », *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, vol. 13, no. 5, p. 322–325, 2006.
- [10] A. KANDELBAUER, M. RAHE et R. W. KESSLER, « Process Control and Quality Assurance », in *Handbook of Biophotonics Vol.3 : Photonics in Pharmaceutics, Bioanalysis and Environmental Research*, vol. 3, p. 1–69, Wiley, 2012.
- [11] FDA, « Guidance for industry PAT—a framework for innovative pharmaceutical development, manufacturing, and quality assurance », 2004.
- [12] F. van den BERG, C. B. LYNDGAARD, K. M. SØRENSEN et S. B. ENGELSEN, « Process Analytical Technology in the food industry », *Trends in Food Science and Technology*, vol. 31, no. 1, p. 27–35, 2013.

- [13] DETCONSULTANTS, « Etude de marché visant un dispositif de mesure des propriétés viscoélastiques de fluides et solides sans contact - Phase 1 », rap. tech., 2009.
- [14] GIMÉLEC, « Capteurs : les sentinelles », *Industrie 4.0 L'usine connectée*, p. 20–21, 2013.
- [15] FROST AND SULLIVAN, « World Process Industries Sensors Market ». 2008.
- [16] FROST AND SULLIVAN, « World Non-Contact Sensors Market ». 2010.
- [17] FROST AND SULLIVAN, « World Process Analytical Instrumentation Markets ». 2005.
- [18] D. DUPUIS, « Mesure de la viscosité - Principes généraux », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. R2350, p. 1–15, 2008.
- [19] D. DUPUIS, « Mesure de la viscosité - Viscosimètres et rhéomètres », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. R2351, p. 1–20, 2008.
- [20] P. BARONI, H. MENDIL-JAKANI et L. NOIREZ, « Innovations pour une mesure complète des propriétés viscoélastiques des fluides », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. RE145, p. 1–15, 2010.
- [21] L. CHOPLIN, P. MARCHAL, C. BARAVIAN et D. LANGEVIN, « Rhéologie et produits formulés complexes », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. J2145, p. 1–23, 2010.
- [22] P. CULLEN, C. O'DONNELL et M. HOUŠKA, « Rotational rheometry using complex geometries - A review », *Journal of Texture Studies*, vol. 34, no. 2003, p. 1–20, 2003.
- [23] L. CHOPLIN, « Génie des procédés et des produits assisté par rhéologie », in *40ème congrès annuel du Groupe Français de Rhéologie*, (Nice), p. 157–162, 2005.
- [24] J.-F. TRANCHANT, A. POULIN, P. MARCHAL et L. CHOPLIN, « How to Measure the Rheological Behaviour and the Take Up by Means of Mascara Brush in the Container », in *20th IFSCC Congress*, (Cannes), p. 1–6, 1998.
- [25] E. PEUVREL-DISDIER, S. MANNEVILLE, G. OVARLEZ, F. PIGNON et S. RODTS, « Apport de techniques couplées (diffusion de rayonnements, résonance magnétique, vélocimétrie ultrasonore) à la rhéologie », *Rhéologie*, vol. 21, p. 36–67, 2012.
- [26] T. GALLOT, C. PERGE, V. GRECARD, M.-A. FARDIN, N. TABERLET et S. MANNEVILLE, « Ultrafast ultrasonic imaging coupled to rheometry : principle and illustration », *The Review of scientific instruments*, vol. 84, no. 4, p. 045107, 2013.
- [27] B. W. MANSEL, S. KEEN, P. J. PATTY, Y. HEMAR et M. A. WILLIAMS, « A Practical Review of Microrheological Techniques », in *Rheology - New Concepts, Applications and Methods*, vol. 2, p. 1–21, InTech, 2013.
- [28] T. G. MASON et D. A. WEITZ, « Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids », *Physical Review Letters*, vol. 74, no. 7, p. 1250–1253, 1995.
- [29] C. TISSERAND, M. FLEURY, P. BRU, L. BRUNEL et G. MEUNIER, « Microrhéologie passive : mesure sans contact des propriétés viscoélastiques au cours d'une gélification », *Matériaux et Techniques*, vol. 3, p. 190–192, 2010.
- [30] K. MENARD, *Dynamic mechanical analysis : a practical introduction*. CRC Press, 2nd éd., 2008.

- [31] J. BOUTON, « Les mesures rhéologiques, complexes mais pas insurmontables », *Measures*, vol. 736, p. 81–86, 2001.
- [32] TA INSTRUMENT, « RSA-G2 Solids Analyzer Brochure », 2014.
- [33] S. CHEVALLIER, G. DELLA VALLE, D. LOURDIN et P. COLONNA, « Apport d’une méthode rhéologique dynamique à la compréhension de la cuisson des pâtes biscuitières », in *32ème colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie*, p. 128–133, 1997.
- [34] J. MEISSNER et J. HOSTETTLER, « A new elongational rheometer for polymer melts and other highly viscoelastic liquids », *Rheologica Acta*, vol. 33, no. 1, p. 1–21, 1994.
- [35] T. SCHWEIZER, « The uniaxial elongational rheometer RME - six years of experience », *Rheologica Acta*, vol. 39, no. 5, p. 428–443, 2000.
- [36] A. BACH, H. K. RASMUSSEN et O. HASSAGER, « Extensional viscosity for polymer melts measured in the filament stretching rheometer », *Journal of Rheology*, vol. 47, no. 2, p. 429–441, 2003.
- [37] A. S. DUKHIN et P. J. GOETZ, « Bulk viscosity and compressibility measurement using acoustic spectroscopy », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, no. 12, p. 124519, 2009.
- [38] H. O’NEIL, « Reflection and refraction of plane shear waves in viscoelastic media », *Physical Review*, vol. 75, no. 6, p. 928–935, 1949.
- [39] P. LONGIN, C. VERDIER et M. PIAU, « Dynamic shear rheology of high molecular weight polydimethylsiloxanes : comparison of rheometry and ultrasound », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 76, p. 213–232, 1998.
- [40] Z. SUN, T. VOIGT et S. P. SHAH, « Rheometric and ultrasonic investigations of viscoelastic properties of fresh Portland cement pastes », *Cement and Concrete Research*, vol. 36, no. 2, p. 278–287, 2006.
- [41] L. SANDRIN, B. FOURQUET, J.-M. HASQUENOPH, S. YON, C. FOURNIER, F. MAL, C. CHRISTIDIS, M. ZIOL, B. POULET, F. KAZEMI, M. BEAUGRAND et R. PALAU, « Transient elastography : a new noninvasive method for assessment of hepatic fibrosis », *Ultrasound in Medicine and Biology*, vol. 29, no. 12, p. 1705–1713, 2003.
- [42] M. TANTER et M. FINK, « Ultrafast imaging in biomedical ultrasound », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 61, no. 1, p. 102–119, 2014.
- [43] A. HADJ HENNI, C. SCHMITT, M.-É. TREMBLAY, M. HAMDINE, M.-C. HEUZEY, P. CARREAU et G. CLOUTIER, « Hyper-frequency viscoelastic spectroscopy of biomaterials », *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 4, no. 7, p. 1115–1122, 2011.
- [44] R. MARVIN, R. ALDRICH et H. SACK, « The dynamic bulk viscosity of polyisobutylene », *Journal of Applied Physics*, vol. 25, no. 10, p. 1213–1218, 1954.
- [45] T. LITOVITZ et C. DAVIS, « Structural and Shear Relaxation in Liquids », in *Physical Acoustics*, chap. 5, p. 281–349, Academic Press Inc., 1965.
- [46] M. J. HOLMES, N. G. PARKER et M. J. W. POVEY, « Temperature dependence of bulk viscosity in water using acoustic spectroscopy », *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 269, p. 012011, 2011.

- [47] N. PARKER et M. J. W. POVEY, « Ultrasonic study of the gelation of gelatin : Phase diagram, hysteresis and kinetics », *Food Hydrocolloids*, vol. 26, p. 99–107, 2012.
- [48] V. BUCKIN, B. O'DRISCOLL et C. SMYTH, « Ultrasonic spectroscopy for material analysis. Recent advances », *Spectroscopy Europe*, vol. 15, no. 1, p. 20–25, 2003.
- [49] L. ROSENHEAD, « Introduction. The Second Coefficient of Viscosity : A Brief Review of Fundamentals », *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 226, no. 1164, p. 1–6, 1954.
- [50] P. MALBRUNOT, A. BOYER, E. CHARLES et H. ABACHI, « Experimental bulk viscosities of argon, krypton, and xenon near their triple point », *Physical Review A*, vol. 27, no. 3, p. 1523–1534, 1983.
- [51] X. JACOB, *Applications de l'interaction d'ondes élastiques à la mesure des propriétés non-linéaires des matériaux et à la caractérisation de champs de pression*. Thèse doctorat, Université Paris 7 - Denis Diderot, 2005.
- [52] J. RIVIÈRE, *Étude comparative de méthodes ultrasonores non linéaires appliquées à des modèles expérimentaux de scellement et/ou d'ostéointégration de prothèses*. Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [53] S. HAUPERT, *Evaluation du micro-endommagement osseux par spectroscopie ultrasonore non linéaire. Vers une mesure quantitative*. Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [54] J.-C. LACOUTURE, P. A. JOHNSON et F. COHEN-TENOUDJI, « Study of critical behavior in concrete during curing by application of dynamic linear and nonlinear means », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 113, no. 3, p. 1325–1332, 2003.
- [55] P. RASOLOFOSAON, B. ZINSZNER et P. A. JOHNSON, « Propagation des ondes élastiques dans les matériaux non linéaires. Aperçu des résultats de laboratoire obtenus sur les roches et des applications possibles en géophysique », *Revue de l'institut français du Pétrole*, vol. 52, no. 6, p. 585–608, 1997.
- [56] P. B. NAGY, « Fatigue damage assessment by nonlinear ultrasonic materials characterization », *Ultrasonics*, vol. 36, p. 375–381, 1998.
- [57] G. RENAUD, S. CALLÉ et M. DEFONTAINE, « Remote dynamic acoustoelastic testing : Elastic and dissipative acoustic nonlinearities measured under hydrostatic tension and compression », *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 1, p. 11905, 2009.
- [58] M. MULLER et G. RENAUD, « Nonlinear Acoustics for Non-invasive Assessment of Bone Micro-damage », in *Bone Quantitative Ultrasound* (P. LAUGIER et G. HAÏAT, eds), chap. 15, p. 381–408, Springer, 2011.
- [59] H. MORESCHI, S. CALLÉ, S. GUERARD, D. MITTON, G. RENAUD et M. DEFONTAINE, « Monitoring trabecular bone microdamage using a dynamic acousto-elastic testing method », *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H : Journal of Engineering in Medicine*, vol. 225, no. 3, p. 282–295, 2011.
- [60] G. RENAUD, S. CALLÉ et M. DEFONTAINE, « Dynamic acoustoelastic testing of weakly pre-loaded unconsolidated water-saturated glass beads », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 128, no. 6, p. 3344–3354, 2010.

- [61] H. MORESCHI, A. NOVELL, S. CALLÉ, M. DEFONTAINE et A. BOUAKAZ, « Characterization of nonlinear viscoelastic properties of Ultrasound Contrast Agents », in *IEEE International Ultrasonics Symposium*, (Rome), p. 251–254, IEEE, 2009.
- [62] G. RENAUD, J. RIVIÈRE, S. HAUPERT et P. LAUGIER, « Anisotropy of dynamic acoustoelasticity in limestone, influence of conditioning, and comparison with nonlinear resonance spectroscopy », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 133, no. 6, p. 3706–3718, 2013.
- [63] S. HAUPERT, J. RIVIÈRE, B. ANDERSON, Y. OHARA, T. J. ULRICH et P. JOHNSON, « Optimized Dynamic Acousto-elasticity Applied to Fatigue Damage and Stress Corrosion Cracking », *Journal of Nondestructive Evaluation*, vol. 33, no. 2, p. 226–238, 2014.
- [64] J. RIVIÈRE, M. C. REMILLIEUX, Y. OHARA, B. ANDERSON, S. HAUPERT, T. J. ULRICH et P. A. JOHNSON, « Dynamic Acousto-Elasticity in a Fatigue-Cracked Sample », *Journal of Nondestructive Evaluation*, vol. 33, no. 2, p. 216–225, 2014.
- [65] C. PAYAN, A. QUIVIGER, V. GARNIER, J. CHAIX et J. SALIN, « Applying diffuse ultrasound under dynamic loading to improve closed crack characterization in concrete », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 134, no. 2, p. EL211–EL216, 2013.
- [66] G. RENAUD, J. RIVIÈRE, C. LARMAT, J. RUTLEDGE, R. LEE, R. A. GUYER, K. STOKOE et P. A. JOHNSON, « In situ characterization of shallow elastic nonlinear parameters with Dynamic Acousto Elastic Testing », *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, vol. 119, no. 9, p. 6907–6923, 2014.
- [67] V. E. NAZAROV, L. A. OSTROVSKY, I. A. SOUSTOVA et A. M. SUTIN, « Nonlinear acoustics of micro-inhomogeneous media », *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 50, p. 65–73, 1988.
- [68] R. A. GUYER, K. R. MCCALL et G. BOITNOTT, « Hysteresis, discrete memory, and nonlinear wave propagation in rock : A new paradigm », *Physical Review Letters*, vol. 74, no. 17, p. 3491–3495, 1995.
- [69] K. W. WINKLER et X. LIU, « Measurements of third-order elastic constants in rocks », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 100, no. 3, p. 1392–1398, 1996.
- [70] Z. ZHU, M. S. ROES, W. N. COBB et K. JENSEN, « Determination of the acoustic nonlinearity parameter B/A from phase measurements », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 74, no. 5, p. 1518–1521, 1983.
- [71] D. HUGHES et J. KELLY, « Second-order elastic deformation of solids », *Physical Review*, vol. 92, no. 5, p. 1145–1149, 1953.
- [72] D. BUI, S. A. KODJO, P. RIVARD et B. FOURNIER, « Evaluation of Concrete Distributed Cracks by Ultrasonic Travel Time Shift Under an External Mechanical Perturbation : Study of Indirect and Semi-direct Transmission Configurations », *Journal of Nondestructive Evaluation*, vol. 32, p. 25–36, 2013.
- [73] D. DONSKOY, A. SUTIN et A. EKIMOV, « Nonlinear acoustic interaction on contact interfaces and its use for nondestructive testing », *NDT and E International*, vol. 34, no. 4, p. 231–238, 2001.

- [74] N. ICHIDA, T. SATO et M. LINZER, « Imaging the nonlinear ultrasonic parameter of a medium », *Ultrasonic Imaging*, vol. 5, no. 4, p. 295–299, 1983.
- [75] G. GREMAUD, M. BUJARD et W. BENOIT, « The coupling technique : A two-wave acoustic method for the study of dislocation dynamics », *Journal of Applied Physics*, vol. 61, no. 5, p. 1795–1805, 1987.
- [76] J. G. ABBOTT, « Rationale and derivation of MI and TI - a review », *Ultrasound in Medicine and Biology*, vol. 25, no. 3, p. 431–441, 1999.
- [77] J.-C. BESNARD, *Polycopié du certificat d'université d'ultrasonologie médicale*. Faculté de médecine de Tours.
- [78] D. ROYER et E. DIEULESAINT, *Ondes élastiques dans les solides : propagation libre et guidée*. Masson, 1996.
- [79] N. AOUZALE, A. CHITNALAH et H. JAKJOURD, « Utilisation des techniques ultrasonores pour le contrôle de la qualité des huiles alimentaires », in *10ème Congrès Français d'Acoustique*, p. 1–4, 2010.
- [80] B. T. COX et P. C. BEARD, « Fast calculation of pulsed photoacoustic fields in fluids using k-space methods », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 117, no. 6, p. 3616–3627, 2005.
- [81] B. E. TREEBY, J. JAROS, A. P. RENDELL et B. T. COX, « Modeling nonlinear ultrasound propagation in heterogeneous media with power law absorption using a k-space pseudospectral method. », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 131, no. 6, p. 4324–4336, 2012.
- [82] X. JACOB, S. CATHELINE, J.-L. GENNISSON, C. BARRIÈRE, D. ROYER et M. FINK, « Nonlinear shear wave interaction in soft solids », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 122, no. 4, p. 1917–1926, 2007.
- [83] T. LITOVITZ, T. LYON et L. PESELNICK, « Ultrasonic relaxation and its relation to structure in viscous liquids », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 26, no. 4, p. 566–576, 1954.
- [84] H. WATERMAN, « Determination of the complex moduli of viscoelastic materials with the ultrasonic pulse method (Part I) », *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, vol. 192, no. 1, p. 1–8, 1963.
- [85] D. M. STOBBE, « Acoustoelasticity in 7075-T651 Aluminum and Dependence of Third Order Elastic Constants on Fatigue Damage ». 2005.
- [86] R. T. BEYER, *Nonlinear acoustics*. Naval Ship Systems Command, 1974.
- [87] R. T. BEYER, « Parameter of Nonlinearity in Fluids », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 32, no. 6, p. 719–721, 1960.
- [88] C. TRARIEUX, S. CALLE, H. MORESCHI, A. POULIN, J.-F. TRANCHANT et M. DEFONTAINE, « An analytical model to describe nonlinear viscoelastic properties of fluids measured by Dynamic Acoustoelastic Testing », in *IEEE International Ultrasonics Symposium*, (Dresden), p. 1–4, 2012.
- [89] C. TRARIEUX, S. CALLÉ, H. MORESCHI, G. RENAUD et M. DEFONTAINE, « Modeling nonlinear viscoelasticity in dynamic acoustoelasticity », *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 264103, dec 2014.

- [90] R. THURSTON et M. SHAPIRO, « Interpretation of Ultrasonic Experiments on Finite Amplitude Waves », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 41, no. 4, p. 1112–1125, 1967.
- [91] J. H. CANTRELL, « Elastic constants of solids and fluids with initial pressure via a unified approach based on equations-of-state », *Ultrasonics*, vol. 54, no. 5, p. 1323–1331, 2014.
- [92] M. F. HAMILTON et D. T. BLACKSTOCK, *Nonlinear Acoustics*. Academic Press, Inc., 1998.
- [93] L. LANDAU et E. LIFSHITZ, *Theory of Elasticity*. Pergamon Press, 3rd éd., 1975.
- [94] Z. GOL'DBERG, « Interaction of plane longitudinal and transverse elastic waves », *Sov. Phys. Acoust.*, vol. 6, p. 306–310, 1961.
- [95] K. R. MCCALL et R. A. GUYER, « Equation of state and wave propagation in hysteretic nonlinear elastic materials », *Journal of Geophysical Research*, vol. 99, no. B12, p. 23,887–23,897, 1994.
- [96] I. BELYAEVA, L. A. OSTROVSKY, V. Y. ZAITSEV, V. STEFAN et A. M. SUTIN, « Comparison of linear and nonlinear elastic moduli for reservoir rock by use of a granular medium model », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 99, no. 3, p. 1360–1365, 1996.
- [97] I. BELYAEVA, V. Y. ZAITSEV, L. OSTROVSKY et A. SUTIN, « Elastic nonlinear parameter as an informative characteristic in problems of prospecting seismology », *Physics of the Solid Earth*, vol. 30, no. 10, p. 890–897, 1994.
- [98] S. KOSTEK, B. SINHA et A. NORRIS, « Third-order elastic constants for an inviscid fluid », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 94, no. 5, p. 3014–3017, 1993.
- [99] I. MAYERGOYZ, « Mathematical models of hysteresis », *Physical Review letters*, vol. 56, no. 15, p. 1518–1521, 1986.
- [100] J. ORTIN, « Preisach modeling of hysteresis for a pseudoelastic Cu-Zn-Al single crystal », *Journal of applied physics*, vol. 71, no. 3, p. 1454–1461, 1992.
- [101] K. R. MCCALL et R. A. GUYER, « A new theoretical paradigm to describe hysteresis, discrete memory and nonlinear elastic wave propagation in rock », *Nonlinear Processes in Geophysics*, vol. 3, p. 89–101, 1996.
- [102] V. GUSEV et V. TOURNAT, « Amplitude- and frequency-dependent nonlinearities in the presence of thermally-induced transitions in the Preisach model of acoustic hysteresis », *Physical Review B*, vol. 72, no. 5, p. 054104, 2005.
- [103] K. E. A. VAN DEN ABEELE, P. A. JOHNSON, R. A. GUYER et K. R. MCCALL, « On the quasi-analytic treatment of hysteretic nonlinear response in elastic wave propagation », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 101, no. 4, p. 1885–1898, 1997.
- [104] J. RIVIÈRE, G. RENAUD, R. A. GUYER et P. A. JOHNSON, « Pump and probe waves in dynamic acousto-elasticity : Comprehensive description and comparison with nonlinear elastic theories », *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 5, p. 054905, 2013.

- [105] A. S. GLIOZZI et M. SCALERANDI, « Modeling dynamic acousto-elastic testing experiments : Validation and perspectives », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 136, no. 4, p. 1530–1541, 2014.
- [106] N. FAVRIE, B. LOMBARD et C. PAYAN, « Fast and slow dynamics in a nonlinear elastic bar excited by longitudinal vibrations », *Wave Motion*, vol. 56, p. 221–238, 2015.
- [107] G. KAYE et T. LABY, « 2.4.1 The speed and attenuation of sound », in *Tables of physical and Chemical Constants (16th edition 1995)*, [www.kayelaby.npl.co.uk](http://www.kayelaby.npl.co.uk), 2005.
- [108] K. E. A. VAN DEN ABEELE, P. A. JOHNSON et A. SUTIN, « Nonlinear elastic wave spectroscopy (NEWS) techniques to discern material damage, part I : nonlinear wave modulation spectroscopy (NWMS) », *Research in Nondestructive Evaluation*, vol. 12, p. 17–30, 2000.
- [109] M. WILHELM, D. MARING et H.-W. SPIESS, « Fourier-transform rheology », *Rheologica Acta*, vol. 37, no. 4, p. 399–405, 1998.
- [110] M. UNSER, « Sampling-50 years after Shannon », *Proceedings of the IEEE*, vol. 88, no. 4, p. 569–587, 2000.
- [111] J. A. TENCATE, E. SMITH et R. A. GUYER, « Universal slow dynamics in granular solids », *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 5, p. 1020–1023, 2000.
- [112] J. QU, L. J. JACOBS et P. B. NAGY, « On the acoustic-radiation-induced strain and stress in elastic solids with quadratic nonlinearity (L) », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 129, no. 6, p. 3449–3452, 2011.
- [113] M. DEFONTAINE, H. MORESCHI, G. RENAUD et S. CALLÉ, « Mesure des propriétés viscoélastiques de volume par une méthode alternative de rhéologie acoustique », in *45ème congrès annuel du Groupe Français de Rhéologie*, GFR, 2010.
- [114] GELEST INC., « SILICONE FLUIDS : stable, inert media », p. 1–27, 2004.
- [115] E. EVERBACH et R. APFEL, « An interferometric technique for B/A measurement », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 98, no. 6, p. 3428–3438, 1995.
- [116] E. EVERBACH, « Parameters of nonlinearity of acoustic media », in *Encyclopedia of Acoustics* (M. J. CROCKER, éd.), vol. One, chap. 20, p. 219–226, John Wiley and Sons, Inc., 1998.
- [117] M. RENIER, *Contribution à l'étude de la pression de radiation acoustique : application à la non linéarité de l'élasticité de cisaillement des solides mous*. Thèse doctorat, Université Paris 7 - Denis Diderot, 2008.
- [118] Z. ZHE, C. GONG et Z. DONG, « Molecular structure dependence of acoustic nonlinearity parameter B/A for silicone oils », *Chinese Physics B*, vol. 23, no. 5, p. 054302, 2014.
- [119] C. LAFON, V. ZDERIC, M. L. NOBLE, J. C. YUEN, P. J. KACZKOWSKI, O. A. SAPOZHNIKOV, F. CHAVRIER, L. A. CRUM et S. VAEZY, « Gel phantom for use in high-intensity focused ultrasound dosimetry », *Ultrasound in Medicine and Biology*, vol. 31, no. 10, p. 1383–1389, 2005.
- [120] G. MIQUELARD-GARNIER, *Synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes*. Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2007.

- [121] D. WYART, « Caoutchouc polybutadiène (BR) : transformation, façonnage, recyclage », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. 0991, p. 1–3, 2014.
- [122] J. BACRI, J. COURDILLE, J. DUMAS et R. R., « Ultrasonic waves : a tool for gelation process measurements », *Journal de Physique*, vol. 41, p. L 369– L 372, 1980.
- [123] G. ROBIN, F. VANDER MEULEN, L. HAUMESSER, J. FORTINEAU, G. FEUILLARD, N. WILKIE-CHANCELLIER, L. MARTINEZ et P. GRIESMAR, « Monitoring of the non-linear coefficient during silica gel formation using an ultrasonic self-calibrated method », in *IEEE International Ultrasonics Symposium*, (San Diego), p. 825–828, 2010.
- [124] G. ROBIN, *Méthodes acoustiques auto-calibrées en émission-réception pour l'étude et le suivi des propriétés non linéaires des matériaux et l'imagerie*. Thèse doctorat, Université François-Rabelais de Tours, 2011.
- [125] W. M. GELBART et A. BEN-SHAUL, « The “ New ” Science of “ Complex Fluids ” », *the Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 31, p. 13169–13189, 1996.
- [126] C. TRARIEUX, S. CALLÉ, H. MORESCHI, N. LHERMITE, J.-f. TRANCHANT, A. POULIN et M. DEFONTAINE, « Nonlinear Viscoelastic Properties Measurements in Complex Fluids using Dynamic Acoustoelastic Testing », *NDT.net*, vol. 19, no. 4, p. 1–8, 2014.
- [127] T. FAEZ, G. RENAUD, M. DEFONTAINE, S. CALLÉ et N. de JONG, « Dynamic manipulation of the subharmonic scattering of phospholipid-coated microbubbles », *Physics in medicine and biology*, vol. 56, no. 19, p. 6459–6473, 2011.
- [128] G. RENAUD, M. TALMANT, S. CALLÉ, M. DEFONTAINE et P. LAUGIER, « Nonlinear elastodynamics in micro-inhomogeneous solids observed by head-wave based dynamic acoustoelastic testing », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 130, no. 6, p. 3583–3589, 2011.
- [129] H. MORESCHI, S. CALLÉ, S. GUERARD, D. MITTON et M. DEFONTAINE, « Détection du micro-endommagement dans le tissu osseux trabéculaire par une méthode d'acousto-élasticité dynamique », *IRBM*, vol. 32, no. 5, p. 269–273, 2011.
- [130] C. INSERRA, *Caractérisation de la compaction granulaire par des méthodes acoustiques linéaires et non linéaires*. Thèse doctorat, Université du Maine, 2007.
- [131] J.-B. LEGLAND, *Caractérisation par acoustique non linéaire des effets de vieillissement dans les milieux granulaires non cohésifs et désordonnés*. Thèse doctorat, Université du Maine, 2012.
- [132] N. de JONG, M. EMMER, C. T. CHIN, A. BOUAKAZ, F. MASTIK, D. LOHSE et M. VERSLUIS, « "Compression-only" behavior of phospholipid-coated contrast bubbles », *Ultrasound in Medicine and Biology*, vol. 33, no. 4, p. 653–656, 2007.
- [133] P. MARMOTTANT, A. BOUAKAZ, N. de JONG et C. QUILLIET, « Buckling resistance of solid shell bubbles under ultrasound », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 129, no. 3, p. 1231–1239, 2011.
- [134] M. BEAUVY, G. BERTHOUD, M. DEFRANCESCHI, G. DUCROS, Y. GUÉRIN, C. LATGÉ, Y. LIMOGE, C. MADIC, P. MOISY, G. SANTARANI, J.-M. SEILER, P. SOLLOGOUB et E. VERNAZ, *Le conditionnement des déchets nucléaires*. CEA Saclay et Groupe Moniteur, 2008.



## Mesure des propriétés viscoélastiques non linéaires par une méthode d'acousto-élasticité dynamique : Application aux produits cosmétiques

**Résumé :** Peu d'outils ont été développés pour le contrôle qualité industriel de textures sur des lignes de production. L'utilisation de techniques sans contact, à base d'ondes acoustiques, présente un avantage évident dans les secteurs de l'agroalimentaire et de la cosmétique. L'acousto-élasticité dynamique (DAET) est une technique d'interaction entre une onde pompe basse-fréquence de compression/dilatation et une onde sonde ultrasonore, conduisant à l'estimation des propriétés viscoélastiques de la matière.

Nous avons développé un modèle décrivant les variations du module viscoélastique : quantification des paramètres non linéaires élastiques ( $B/A$ ,  $C/A$ ...) et visqueux ( $\omega\eta_B/A$ ,  $\omega\eta_C/A$ ...). La méthode DAET et le modèle ont ensuite été validés dans des milieux homogènes (eau, huiles et gels) conduisant à des non-linéarités viscoélastiques faibles ( $B/A < 15$  et  $\omega\eta_B/A < 1$ ), essentiellement liées à la composition du fluide ou à un changement d'état. Les résultats les plus probants ont été obtenus dans les milieux granulaires ou constitués d'air (poudres sèches, mousses et billes creuses) : valeurs élevées des non-linéarités viscoélastiques (quadratiques, cubiques).

Cette méthode pourra s'avérer être une alternative intéressante à la rhéométrie conventionnelle, en particulier pour la caractérisation de ces fluides complexes.

**Mots clés :** Rhéologie acoustique, Acousto-élasticité dynamique, Sans contact, Visco-élasticité non linéaire, Module d'onde longitudinale, Paramètres non linéaires  $B/A$  et  $C/A$ .

## Measurement of nonlinear viscoelastic properties using Dynamic AcoustoElastic Testing : Application to cosmetic products

**Abstract :** Few tools have been developed for industrial quality control of textures on production lines. The use of contactless techniques, based on acoustic waves, offers an obvious advantage in food industries and cosmetics. The dynamic acoustoelastic testing (DAET) is based on the interaction between a low-frequency compression/expansion pump wave and an ultrasound probe wave, leading to the quantification of the viscoelastic properties of the matter.

We have developed a model describing the variations of the viscoelastic modulus : quantification of nonlinear elastic ( $B/A$ ,  $C/A$ ...) and viscous ( $\omega\eta_B/A$ ,  $\omega\eta_C/A$ ...) parameters. The DAET method and model were then validated in homogeneous media (water, oils and gels) leading to low values of viscoelastic nonlinearities ( $B/A < 15$  et  $\omega\eta_B/A < 1$ ), essentially governed by the fluid nature or state change. The most significant results were obtained in granular or air-based media (dry powders, foams and hollow beads) : high values of quadratic and cubic nonlinearities due to microinhomogeneities.

This method appears to be an interesting alternative to conventional rheometry, especially for the characterization of these complex fluids.

**Keywords :** Acoustic rheology, Dynamic acoustoelasticity, Non-contact, Nonlinear viscoelasticity, Longitudinal wave modulus, Nonlinearity parameters  $B/A$  and  $C/A$ .