Université des Sciences et Technologies de Lille 1 École Doctorale SMRE

### Thèse de Doctorat

pour obtenir le grade de

### Docteur

de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

## Développement d'un outil ultrasonore de caractérisation des propriétés d'adhésion de milieux modèles avec application aux dépôts laitiers

présentée par Nicolas Collier

Soutenue publiquement le 12/05/2014

Bernard Cuq, Professeur des Universités, Université de Montpellier Romain Jeantet, Professeur des Universités, Université de Rennes Emmanuel Le Clezio, Professeur des Universités, Université de Montpellier Nicolas Wilkie-Chancellier, Maître de conférences, Université de Cergy-Pontoise Guillaume Delaplace, Directeur de recherche, INRA de Lille Bertrand Nongaillard, Professeur des Universités, Université de Valenciennes Dorothée Callens-Debavelaere, Maître de conférences, Université de Valenciennes Pierre Campistron, Maître de conférences, Université de Valenciennes







# À ma fiancée Julie

### **Résumé/Abstract**

**Résumé** Dans les industries laitières, les procédés de transformation du lait conduisent à la formation de dépôts indésirables sur les parois des équipements. En raison du manque de solutions pour minimiser ces dépôts et assurer la sécurité et qualité des transformations, des procédures de nettoyage aux impacts économiques et environnementaux conséquents sont réalisées. Redéfinir les conditions optimales de transformation en amont afin de rendre éco-efficientes les procédures de nettoyage en aval représente aujourd'hui un enjeu important.

Dans ce contexte, disposer d'outils capables de discriminer l'adhésion des dépôts en fonction des conditions d'expérience est une nécessité. Or il existe peu de dispositifs adéquats.

Ce travail de thèse présente une nouvelle approche de quantification de l'adhésion de dépôts laitiers par ondes ultrasonores (US). Elle est basée sur l'étude du coefficient de réflexion des ondes transversales en incidence normale à l'interface substrat/dépôt. Le développement de la technique US avec des milieux modèles a permis de vérifier son aptitude quant à la caractérisation de l'adhésion aux interfaces solide/fluide et solide/solide. Les résultats montrent que le coefficient de réflexion est corrélé avec le pouvoir collant du fluide étudié et qu'il est possible de distinguer différentes qualités d'interfaces solide/solide. Les essais de caractérisation par la technique US de différents dépôts laitiers formés sur des aciers inoxydables confirment l'aptitude du dispositif à nous renseigner sur l'adhésion.

Cette thèse ouvre de nombreuses perspectives sur la caractérisation de surfaces antiadhésives ou encore l'adhésion de biofilms.

Mots-clés : adhésion, ultrasons, ondes transversales, dépôt laitiers, encrassements

**Abstract** In the dairy industry, milk processing leads to the formation of undesirable deposits. Due to the lack of solutions to minimize these deposits and ensure the safety and

quality of transformation, cleaning procedures with both economic and environmental impacts impacts are realized. The knowledge of deposits adhesion is a prerequisite for setting innovative operating conditions of processing and cleaning strategies. Unfortunately, these data are lacking because few methods of characterization of the adhesion quality exist. Redefine upstream the optimal processing conditions to make eco-efficient downstream cleaning procedures is an important issue today.

This thesis presents a new approach for quantifying the adhesion of whey protein fouling by ultrasonic waves. It is based on the reflection of shear waves at normal incidence at the interface between the substrate and the deposit.

In order to illustrate the potential of the US method for adhesion quantification, measurements were conducted with various models fluids deposited on different substrates. The results show that the reflection coefficient is correlated with stickiness of fluids and allows distinguishing between different solid/solid interfaces. The US method was then applied to the characterization of the deposit adhesion on stainless steel substrates. The results show that the reflection coefficient can be an effective indicator of the fouling deposit adhesion onto stainless steel. It could be a decisive test for rapidly assessing the interest of surfaces coatings, with regard to anti-fouling properties.

Keywords: adhesion, ultrasonic, shear waves, milk deposit, fouling

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Si la pratique et la théorie sont réunies, rien ne fonctionne et on ne sait pas pourquoi.

Albert Einstein

### Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier le Professeur Bernard Cuq pour avoir présidé le jury lors de ma soutenance de thèse. Je tiens également à remercier messieurs les Professeurs Romain Jeantet et Emmanuel Le Clezio d'avoir accepté la charge de rapporteur ainsi que le Docteur Nicolas Wilkie-Chancelier pour avoir examiné mes travaux.

Cette thèse a été réalisée en cotutelle entre l'Institut National de la Recherche Agronomique de Lille (INRA-UR638 PIHM) et l'Institut d'Électronique, Microélectronique et de Nanotechnologie (UMR CNRS 8520), respectivement au sein des équipes *Processus aux Interfaces et Hygiène des Matériaux* (PIHM) & *Matériaux et Acoustiques pour MIcro et NAno systèmes intégrés* (MAMINA). J'adresse mes remerciements à Christine Faille pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Mes remerciements vont à l'Institut National de la Recherche Agronomique ainsi qu'à la région Nord-Pas-de-Calais pour avoir financé ces trois années de thèse.

Je remercie également Guillaume Delaplace, directeur de thèse, et Bertrand Nongaillard, co-directeur. Vos recommandations éclairées, vos suggestions pertinentes et la richesse de vos conseils ont largement contribué à améliorer ce travail. Je ne saurai oublier l'enseignement bienveillant que vous m'avez dispensé. Veuillez trouver, ici, le témoignage de ma reconnaissance et de mon profond respect.

J'exprime ma gratitude à mes encadrants, Dorothée Callens et Pierre Campistron, pour le temps passé à orienter et à corriger mon travail. A chaque étape de cette thèse, j'ai pu apprécier votre disponibilité, la qualité de votre écoute et vos conseils avisés. Veuillez trouver, ici, le témoignage de ma sincère considération et de mes plus chaleureux remerciements.

Je remercie vivement les membres du laboratoire PIHM pour leur accueil, leur gentillesse et leur bonne humeur. Merci de m'avoir si bien intégré dans votre équipe. Je remercie l'ADAS INRA, présidée par Thierry Six, l'association qui est chargée de rendre la culture, le sport et les loisirs accessibles à tous les membres de l'INRA et retraités; J'ai quand même bien rentabilisé ma cotisation en profitant du *catalogue vacances* ! Cette thèse m'a permis de découvrir la Martinique en 2011 et de participer à une coupe de Tennis organisée par l'association au Cap d'Agde.

Plus particulièrement je remercie les techniciens et ingénieurs qui ont participé au développement des différents dispositifs expérimentaux. Notamment Jacky Six et Laurent Wauquier, pour la réalisation des boitiers de transducteurs ainsi que des dispositifs qui m'ont permis d'adapter la sonde US sur les rhéomètres, sans quoi les mesures n'auraient pas été possibles avec une telle reproductibilité.

Pascal Debreyne pour la remise en fonction de la presse de traction/compression avec le dispositif d'acquisition des données de mesure. Gilbert Ricatte pour ses explications sur le fonctionnement des rhéomètres ainsi que de l'installation des différents dispositifs expérimentaux. Et enfin Gilles Ronse et Martine Clarisse qui ont réalisé, respectivement, les dépôts de calcium et les biofilms que j'ai eu à caractériser pendant ma thèse.

Je remercie Jiaming Gao ainsi que Julien Carlier pour m'avoir formé à l'utilisation des différents dispositifs de la salle blanche de l'IEMN dont j'ai eu besoin pour la réalisation de mes échantillons (bâtis de plasma, four de recuit, métallisation de surface, PDMS...).

Je remercie Leslie Lamport, l'inventeur du LATEX, langage de production de documents scientifiques de grande qualité typographique. Langage qui m'a permis de réaliser ce mémoire de thèse sans prises de tête.

#### Je dédie cette thèse à :

Mes parents, mon frère Olivier et ma soeur Perrine :.

*Papy et mamie :* vous avez toujours été présents dans les bons moments comme dans les mauvais. Je n'oublierai jamais le réconfort et le soutien sans failles que vous m'apportez. J'ai bien conscience d'avoir les meilleurs grands-parents possibles et j'espère faire votre fierté.

Mon parrain Didier, ma marraine Maryline, ma « tata » Laurence adorée, mon cousin Charles (le bodybuildé) et ma jolie cousine Sarah.

*Mes beaux-parents Claude et Martine*, pour leur soutien indéfectible et leur bienveillance. J'ai trouvé une deuxième famille. Merci de m'avoir fabriqué une si jolie fiancée, ni reprise ni échangée, je ne vous la rendrai pas de si tôt.

Toute ma famille.

*Arezki :* merci tizote pour ton amitié, les virées en saxo et toutes nos soirées. J'ai découvert un ami sincère sur qui on peut toujours compter. J'espère un jour te rendre la pareille. *JerM :* avec qui j'ai partagé mon bureau pendant mes deux premières années de thèse, pour son amitié, ses conseils divers, ses cours de didgeridoo & percutions et les soirées musique & colons de catane du jeudi...

*Charles :* pour sa sympathie depuis son arrivée au laboratoire, les nombreuses discussions diverses et variées ainsi que ses encouragements jusqu'à la soutenance de thèse.

### Julie mon coeur (le meilleur pour la fin)

Merci d'avoir passé du temps à relire et à corriger ce manuscrit après tes (trop) longues journées de travail. Merci pour la cire du cabinet que j'ai utilisé pour les manips (je suis certain que tes petits vieux édentés ne m'en voudront pas). Merci pour mes compos antérieurs (spéciale dédicace aux chir-dents).

Trêve de plaisanteries, merci de me supporter au quotidien et de m'aimer tel que je suis. Tes encouragements pendant ces derniers mois difficiles m'ont apportés beaucoup de réconfort. Tu es la lumière de ma vie et je t'aime plus que l' $\infty$ .

## Table des matières

Ré	ésumé	é/Abstract	v
Re	emerc	ciements	ix
Li	ste de	es figures	xix
Li	ste de	es tableaux	xxv
In	trodu	iction générale	1
I	Pro	blématique de la quantification de l'adhésion	5
1	L'er	crassement des échangeurs de chaleur par des dépôts laitiers	7
	1.1	Conséquences sanitaires, économiques et environnementales induites par les encrassements laitiers	9
	1.2	laitier	11
		1.2.1 Dérivés laitiers : composition	11
		1.2.2 Traitements thermiques appliqués	12
	13	1.2.3 Caractéristiques du dépôt laitier selon le traitement thermique De la dénaturation thermique des protéines à leur adhésion en paroi des	12
	1.0	équinements	13
		1.3.1 Mécanisme de dénaturation : passage de l'état natif à l'état agrégé	13
		1.3.2 Mécanisme d'initiation et de croissance du dépôt	15
	14	Méthodes utilisées pour suivre l'encrassement	17
		1.4.1 Méthodes directes	17
		1.4.2 Méthodes indirectes	18
		1.4.2.1 Méthodes indirectes basées sur la baisse des performances	
		de l'échangeur	18
		1.4.2.2 Méthodes indirectes basées sur le développement de dis-	
		positifs spécifiques	20
	1.5	Moyens utilisés pour limiter l'encrassement	23
	1.6	Influence des propriétés de surface sur l'adhérence d'un dépôt	25
	1.7	Conclusion et positionnement du sujet	26

2	L'ac	lhésion	: princip	ales théories	<b>27</b>
	2.1	Génér	alités sur	l'adhésion	27
		2.1.1	Adhésio	n, adhésivité, adhérence : définitions	27
		2.1.2	Historiq	ue	29
		2.1.3	Les sect	eurs concernés par la mesure d'adhésion	29
	2.2	Les th	éories de	l'adhésion	30
		2.2.1	La théo	rie de l'ancrage mécanique	32
		2.2.2	La théo	rie électrique	32
		2.2.3	La théo	rie de la diffusion et de l'inter-diffusion	32
		2.2.4	La théo	rie thermodynamique	33
		2.2.5	La théo	rie chimique	35
	2.3	Synthe	èse sur le	phénomène d'adhésion	35
3	Etat	t de l'ar	rt des tec	hniques de caractérisation et de quantification de l'adhé-	37
	3.1	Les te	chniques	mécaniques	38
		3.1.1	Les test	s d'adhésion utilisés pour évaluer le collage de structures	
			massive	S	38
			3.1.1.1	La traction normale à l'interface ou pull off test	38
			3.1.1.2	Le cisaillement	39
			3.1.1.3	Le clivage	39
		3.1.2	Tests d'	adhésion d'un revêtement sur une surface	40
			3.1.2.1	Le pelage	40
			3.1.2.2	Le scratch test	40
			3.1.2.3	La technique d'indentation	42
			3.1.2.4	Le « test de cloquage » ou gonflement ou « blister test » .	42
			3.1.2.5	Mesure de pégosité par le test de Polyken (« probe-tack	
				test »)	43
		3.1.3	Les test	s d'adhésion utilisés en biologie	45
			3.1.3.1	Mesures globales	45
			3.1.3.2	Méthodes par micromanipulation	47
	3.2	Les te	chniques	ondulatoires	49
		3.2.1	Les tech	niques optiques	49
			3.2.1.1	Microscope par reflexion totale interne et microscope de	
				fluorescence par réflexion totale interne	50
			3.2.1.2	Spectroscopie par guide d'onde	50
			3.2.1.3	La résonance plasmonique de surface (SPR)	50
		3.2.2	Les tech	iniques ultrasonores de suivi et quantification de l'adhésion	52
			3.2.2.1	Intérêts de l'emploi des ondes ultrasonores	52
			3.2.2.2	Technique par vibrations soniques	52
			3.2.2.3	La spectroscopie ultrasonore	53
			3.2.2.4	Les ondes guidées	54
			3.2.2.5	Techniques par ondes incidentes obliques	55
			3.2.2.6	Techniques par ondes incidentes normales	56

	3.2.2.7	La microbalance à cristal de quartz (QCM)		56
3.3	Synthèse sur les	techniques généralistes de caractérisation de l'adhésion	•	57

### 4 Conclusion et positionnement du sujet

 $\mathbf{59}$ 

## IIMise au point, sur matériaux fantômes, d'un dispositif ultrasonore<br/>expérimental de caractérisation de l'adhésion avec application aux<br/>dépôts laitiers61

5	Cho	ix raiso	nné d'une méthode ultrasonore de caractérisation de l'adhésion	63
	5.1	État d	e l'art sur la propagation des ondes élastiques	65
		5.1.1	Les différents types d'ondes ultrasonores	65
			5.1.1.1 Les ondes de volume $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	66
			5.1.1.2 Les ondes de surface et de plaque	67
		5.1.2	Type d'onde et incidence retenus pour la caractérisation de l'adhésion	69
		5.1.3	Équations de propagation des ondes planes	70
			5.1.3.1 Cas du solide élastique anisotrope	70
			5.1.3.2 Cas d'un milieu viscoélastique anisotrope	72
			5.1.3.3 Célérités et impédances de milieux isotropes	73
		5.1.4	Coefficients de réflexion et transmission : cas d'un bi-couche parfai-	
			tement assemblé	76
		5.1.5	Coefficient de réflexion et de transmission : cas d'un multicouche	
			parfaitement assemblé	78
			5.1.5.1 Méthode matricielle	78
			5.1.5.2 Impédance ramenée	79
			5.1.5.3 Application : calcul du coefficient de réflexion pour as-	
			semblage de 4 couches parfaitement assemblées	80
	5.2	Modél	isation acoustique de la qualité d'une interface	82
		5.2.1	Description de l'interface	82
		5.2.2	Conditions de continuité à l'interface solide/solide	83
		5.2.3	Conditions de continuité à l'interface solide/fluide	84
		5.2.4	Généralisation des conditions de continuité aux interfaces solide/solide	
			et solide/fluide	84
		5.2.5	Coefficients de réflexion et de transmission : cas du bicouche avec	
			glissement	85
		5.2.6	Notion d'impédance de surface : conséquence sur le coefficient de	
			réflexion	86
		5.2.7	Représentation matricielle de la qualité d'interface	88
		5.2.8	Modélisation de la propagation dans un milieu multicouche avec	
			prise en compte de la qualité d'interface	88
			5.2.8.1 Méthode matricielle	88
			5.2.8.2 Méthode des impédances ramenées	90
		5.2.9	Simulation d'une de nos expériences	90

	5.3	Conclu	usion $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $$
6	Des	criptior	n du dispositif de caractérisation ultrasonore 95
	6.1	Sonde	ultrasonore
		6.1.1	Choix de la fréquence de l'onde ultrasonore
		6.1.2	Conception des sondes ultrasonores
	6.2	Chaîn	e de mesure et acquisition
		6.2.1	Les paramètres S
		6.2.2	Traitement du signal
	6.3	Coupl	age de la sonde US avec les échantillons
		6.3.1	Dispositif de couplage du transducteur ultrasonore
			6.3.1.1 Couplage à la cire
			6.3.1.2 Couplage avec du sirop de glucose brut
		6.3.2	Influence du type de couplant
	6.4	Métho	odologie de la mesure ultrasonore
		6.4.1	Mesure du coefficient de réflexion
			6.4.1.1 Configuration de mesure directe sur la ligne à retard 106
			6.4.1.2 Configuration de mesure indirecte à travers un substrat . 109
	6.5	Conclu	usions $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $111$
7	Con	centior	d'échantillons à adhésion variable 119
•	7 1	Conce	ntion d'échantillons à adhésion variable de type solide/solide
	1.1	7 1 1	Démarche entreprise
		7.1.1 7.1.2	Le protocole de fabrication des éprouvettes en PDMS 114
		713	Cénéralités sur les plasmas froids
		7.1.0 7 1 /	Impact physico-chimique de l'activation plasma ovygène sur l'adhé-
		1.1.4	sion entre le PDMS et le verre
		715	Démarche suivie pour la réalisation des échantillons à adhésion
		1.1.0	variable 110
	79	Conco	vallable
	1.2	7.9.1	Démarche entroprise
		7.2.1	Eluides confinés entre deux solides
	79	1.2.2 Conoo	r fundes commes entre deux sondes
	1.5	Conce	Démanche entreprise
		7.0.1	
		1.3.2	Procede de formation de depots sur substrats en acier inoxydable
			ionctionnalises
			7.3.2.1 Fonctionnalisation des substrats en acier inoxydable 121
			7.3.2.2 Formation des encrassements sur substrats en acier moxy- dable 122
		733	Procédé de formation de dépôts par modulation de la teneur en
		1.0.0	calcium de la solution protéique
	7 /	Carac	tárisation non ultrasonore de l'adhásion dos áchantillons modèles 194
	1.4	7 1 1	Caractárisation de l'adhásion solida/solida
		1.4.1 7 4 9	Caractérisation des fluides utilisés
		1.4.4	

8.1  Caractérisation d'interfaces « solide/fluide »  132    8.1.1  Caractérisation de films fluides directement sur la ligne à retard (LAR) de la sonde ultrasonore  133    8.1.1.1  Détermination de l'épaisseur minimale de fluide à déposer pour caractériser l'interface « LAR/fluide »  133    8.1.1.2  Analyse des mesures de caractérisation à l'interface « LAR/fluide » 1  8.1.1.3    8.1.1.2  Analyse des mesures de caractérisation à l'interface « LAR/fluide » 1  8.1.2.1    8.1.2.1  Influence de la fréquence de l'onde ultrasonore sur la caractérisation de fluides visqueux sur differents substrats  144    8.1.2  Caractérisation de fluides visqueux sur differents substrats  145    8.1.2.1  Influence du couplant sur la mesure ultrasonore sur la caractérisation d'interfaces « solide/solide »  150    8.2.2  Caractérisation d'interfaces « solide/solide »  150    8.2.2  Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas d'interfaces « solide/solide »  153    8.2.3  Caractérisation d'une éprouvette soumise à une force de compression 156  8.2.4  Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide =  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »  158  8.3  Application aux dépôts laitiers : caractérisation de	Rés	ultats e	expérimentaux	131
8.1.1  Caractérisation de films fluides directement sur la ligne à retard    (LAR) de la sonde ultrasonore  133    8.1.1.1  Détermination de l'épaisseur minimale de fluide à déposer    pour caractériser l'interface « LAR/fluide »  133    8.1.1.2  Analyse des mesures de caractérisation à l'interface « LAR/fluide » I    8.1.1.3  Influence de la fréquence de l'onde ultrasonore sur la    caractérisation des fluides  144    8.1.2  Caractérisation de fluides visqueux sur différents substrats  145    8.1.2.1  Influence du couplant sur la mesure ultrasonore  146    8.1.3  Conclusions  149    8.2  Caractérisation d'interfaces « solide/solide »  150    8.2.1  Élaboration d'échantillons et mesures préliminaires  150    8.2.2  Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas  d'interfaces « solide/solide »  153    8.2.3  Caractérisation d'une éprouvette soumise à une force de compression 156  8.2.4  Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »  158    Synthèse sur la caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier in	8.1	Carac	térisation d'interfaces « solide/fluide »	. 132
(LAR) de la sonde ultrasonore1338.1.1.1Détermination de l'épaisseur minimale de fluide à déposer pour caractériser l'interface « LAR/fluide »8.1.1.2Analyse des mesures de caractérisation à l'interface « LAR/fluide »8.1.1.3Influence de la fréquence de l'onde ultrasonore sur la caractérisation des fluides .8.1.2Caractérisation de fluides visqueux sur différents substrats8.1.2Caractérisation des fluides .8.1.3Conclusions8.1.4S.128.1.5Influence du couplant sur la mesure ultrasonore8.1.4S.128.1.5Conclusions8.1.2Laboration d'échantillons et mesures préliminaires8.2Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas d'interfaces « solide/solide »8.2.3Caractérisation d'une éprouvette soumise à une force de compression 1568.2.4Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide8.3Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur substrats en acier inoxydable8.3.1Protocole de mesure ultrasonore8.3.2Caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable8.3.4Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers .8.3.5Caractérisation US de dépôt de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable8.3Caractérisation US de dépôt de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable8.4Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers .8.5Analyse <trt< th=""><th></th><th>8.1.1</th><th>Caractérisation de films fluides directement sur la ligne à retard</th><th></th></trt<>		8.1.1	Caractérisation de films fluides directement sur la ligne à retard	
8.1.1.1  Détermination de l'épaisseur minimale de fluide à déposer pour caractériser l'interface « LAR/fluide »  133    8.1.1.2  Analyse des mesures de caractérisation à l'interface « LAR/fluide » 1    8.1.1.3  Influence de la fréquence de l'onde ultrasonore sur la caractérisation des fluides .  144    8.1.2  Caractérisation des fluides .  144    8.1.2  Caractérisation de fluides visqueux sur différents substrats .  145    8.1.3  Conclusions .  149    8.2  Caractérisation d'interfaces « solide/solide »  150    8.2.1  Élaboration d'échantillons et mesures préliminaires .  150    8.2.2  Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas d'interfaces « solide/solide »  153    8.2.3  Caractérisation d'une éprouvette soumise à une force de compression 156  8.2.4  Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide .  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »  158    8.3  Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur substrats en acier inoxydable .  159    8.3.1  Protocole de mesure ultrasonore .  159    8.3.2  Caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydab			(LAR) de la sonde ultrasonore	. 133
pour caractériser l'interface « LAR/fluide »1338.1.1.2Analyse des mesures de caractérisation à l'interface « LAR/fluide » I8.1.1.3Influence de la fréquence de l'onde ultrasonore sur la caractérisation des fluides .1448.1.2Caractérisation de fluides visqueux sur différents substrats1458.1.2.1Influence du couplant sur la mesure ultrasonore1468.1.3Conclusions1498.2Caractérisation d'interfaces « solide/solide »1508.2.1Élaboration d'échantillons et mesures préliminaires1508.2.2Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas d'interfaces « solide/solide »1538.2.3Caractérisation d'une éprouvette soumise à une force de compression 1568.2.4S.2.4Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide »1588.3Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur substrats en acier inoxydable1598.3.1Protocole de mesure ultrasonore1598.3.2Caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable1608.3.3Caractérisation US de dépôt de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable1618.4Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers1649Annexes165			8.1.1.1 Détermination de l'épaisseur minimale de fluide à déposer	•
8.1.1.2  Analyse des mesures de caractérisation à l'interface « LAR/fluide » 1    8.1.1.3  Influence de la fréquence de l'onde ultrasonore sur la caractérisation des fluides			pour caractériser l'interface « $LAR/fluide$ »	. 133
8.1.1.3  Influence de la fréquence de l'onde ultrasonore sur la caractérisation des fluides  144    8.1.2  Caractérisation de fluides visqueux sur différents substrats  145    8.1.2.1  Influence du couplant sur la mesure ultrasonore  146    8.1.3  Conclusions  149    8.2  Caractérisation d'interfaces « solide/solide »  150    8.2.1  Élaboration d'échantillons et mesures préliminaires  150    8.2.2  Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas d'interfaces « solide/solide »  153    8.2.3  Caractérisation d'une éprouvette soumise à une force de compression 156  8.2.4  Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »  158    8.3  Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur substrats en acier inoxydable  159    8.3.1  Protocole de mesure ultrasonore  159    8.3.2  Caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable  160    8.3.3  Caractérisation US de dépôt de $\beta$ -Lactoglobuline, suivant différentes teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable  161    8.4  Conclusions sur la caractéris			8.1.1.2 Analyse des mesures de caractérisation à l'interface « LAR,	/fluide »1
caractérisation des fluides1448.1.2Caractérisation de fluides visqueux sur différents substrats1458.1.2.1Influence du couplant sur la mesure ultrasonore1468.1.3Conclusions1498.2Caractérisation d'interfaces « solide/solide »1508.2.1Élaboration d'échantillons et mesures préliminaires1508.2.2Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas d'interfaces « solide/solide »1538.2.3Caractérisation d'une éprouvette soumise à une force de compression 1568.2.4Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide158Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »1588.3Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur substrats en acier inoxydable1598.3.1Protocole de mesure ultrasonore1598.3.2Caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable1608.3.3Caractérisation US de dépôt de $\beta$ -Lactoglobuline, suivant différentes teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable1618.4Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers1618.4Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers1649Annexes165 <td></td> <td></td> <td>8.1.1.3 Influence de la fréquence de l'onde ultrasonore sur la</td> <td>1</td>			8.1.1.3 Influence de la fréquence de l'onde ultrasonore sur la	1
8.1.2  Caractérisation de fluides visqueux sur différents substrats  145    8.1.2.1  Influence du couplant sur la mesure ultrasonore  146    8.1.3  Conclusions  149    8.2  Caractérisation d'interfaces « solide/solide »  150    8.2.1  Élaboration d'échantillons et mesures préliminaires  150    8.2.2  Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas d'interfaces « solide/solide »  153    8.2.3  Caractérisation d'une éprouvette soumise à une force de compression 156  8.2.4    Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »  158    8.3  Application aux dépôts latiers : caractérisation de dépôts protéiques sur substrats en acier inoxydable  159    8.3.1  Protocole de mesure ultrasonore  159    8.3.2  Caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable  160    8.3.3  Caractérisation US de dépôts de épêts laitiers  161    8.4  Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers  161    8.4  Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers  161    8.4			caractérisation des fluides	. 144
8.1.2.1  Influence du couplant sur la mesure ultrasonore  146    8.1.3  Conclusions  149    8.2  Caractérisation d'interfaces « solide/solide »  150    8.2.1  Élaboration d'échantillons et mesures préliminaires  150    8.2.2  Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas d'interfaces « solide/solide »  153    8.2.3  Caractérisation d'une éprouvette soumise à une force de compression 156  8.2.4    Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »  158    8.3  Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur substrats en acier inoxydable  159    8.3.1  Protocole de mesure ultrasonore  159    8.3.2  Caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable  160    8.3.3  Caractérisation US de dépôt de $\beta$ -Lactoglobuline, suivant différentes teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable  161    8.4  Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers  164    9  Saractérisation US de dépôts lait		8.1.2	Caractérisation de fluides visqueux sur différents substrats	. 145
8.1.3  Conclusions  149    8.2  Caractérisation d'interfaces « solide/solide »  150    8.2.1  Élaboration d'échantillons et mesures préliminaires  150    8.2.2  Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas d'interfaces « solide/solide »  153    8.2.2  Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas d'interfaces « solide/solide »  153    8.2.3  Caractérisation d'une éprouvette soumise à une force de compression 156  8.2.4    Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »  158    Synthèse en acier inoxydable  159    8.3  Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur substrats en acier inoxydable  159    8.3.1  Protocole de mesure ultrasonore  159    8.3.2  Caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable  160    8.3.3  Caractérisation US de dépôt de $\beta$ -Lactoglobuline, suivant différentes teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable  161    8.4  Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers  164    onclusion générale  165			8.1.2.1 Influence du couplant sur la mesure ultrasonore	. 146
8.2  Caractérisation d'interfaces « solide/solide »		8.1.3	Conclusions	. 149
8.2.1  Elaboration d'echantillons et mesures preliminaires  150    8.2.2  Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas d'interfaces « solide/solide »  153    8.2.3  Caractérisation d'une éprouvette soumise à une force de compression 156  153    8.2.4  Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »  158    8.3  Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur substrats en acier inoxydable  159    8.3.1  Protocole de mesure ultrasonore  159    8.3.2  Caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable  160    8.3.3  Caractérisation US de dépôt de $\beta$ -Lactoglobuline, suivant différentes teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable  161    8.4  Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers  164    Donclusion générale  165    Madèle de Teletei Freeled Blate  169	8.2	Carac	térisation d'interfaces « solide/solide »	. 150
8.2.2  Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas d'interfaces « solide/solide »		8.2.1	Elaboration d'échantillons et mesures préliminaires	. 150
d'interfaces « solide/solide »  153    8.2.3  Caractérisation d'une éprouvette soumise à une force de compression 156    8.2.4  Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « so-  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « so-  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « so-  158    8.3  Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur  159    8.3  Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur  159    8.3.1  Protocole de mesure ultrasonore  159    8.3.2  Caractérisation US de dépôts de β-Lactoglobuline sur surfaces  160    8.3.3  Caractérisation US de dépôt de β-Lactoglobuline, suivant différentes  161    8.4  Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers  164    Denclusion générale  165    Madèle de Teletei Formele Blete  169		8.2.2	Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas	150
8.2.3  Caracterisation d'une eprouvette soumise a une force de compression 156    8.2.4  Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »  158    8.3  Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur substrats en acier inoxydable  159    8.3.1  Protocole de mesure ultrasonore  159    8.3.2  Caractérisation US de dépôts de β-Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable  160    8.3.3  Caractérisation US de dépôt de β-Lactoglobuline, suivant différentes teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable  161    8.4  Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers  164    conclusion générale  165    Madèle de Teletei Everted Blate  171		0.0.0	d'interfaces « solide/solide »	. 153
8.2.4  Conclusions sur la caracterisation d'interfaces solide/solide  158    Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »  158    8.3  Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur substrats en acier inoxydable  159    8.3.1  Protocole de mesure ultrasonore  159    8.3.2  Caractérisation US de dépôts de β-Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable  160    8.3.3  Caractérisation US de dépôt de β-Lactoglobuline, suivant différentes teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable  161    8.4  Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers  164    conclusion générale  165    Manèxes  169		8.2.3	Caracterisation d'une eprouvette soumise à une force de compressi	on 150
Synthese sur la caracterisation des interfaces indéries « sondé/indé » et « sollé/indé »	Sum	0.2.4 thào a	conclusions sur la caracterisation d'internaces sonde/sonde	. 158
8.3  Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur substrats en acier inoxydable  159    8.3.1  Protocole de mesure ultrasonore  159    8.3.2  Caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable  160    8.3.3  Caractérisation US de dépôt de $\beta$ -Lactoglobuline, suivant différentes teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable  161    8.4  Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers  164    binclusion générale  165    Madàla de Teletei Fuerded Diele  171	Sym	lido/s	alida »	158
Npplication aux depots interiors calacterisation de depots proteiques sur    substrats en acier inoxydable  159    8.3.1  Protocole de mesure ultrasonore  159    8.3.2  Caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable  160    8.3.3  Caractérisation US de dépôt de $\beta$ -Lactoglobuline, suivant différentes teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable  161    8.4  Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers  164    bonclusion générale  165    Madàla de Talatei Enculue Blake  171	83	Appli	cation aux dénôts laitiers : caractérisation de dénôts protéiques sur	. 100
8.3.1  Protocole de mesure ultrasonore  159    8.3.2  Caractérisation US de dépôts de β-Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable  160    8.3.3  Caractérisation US de dépôt de β-Lactoglobuline, suivant différentes teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable  161    8.4  Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers  164    bonclusion générale  165    Manèzes  169	0.0	substi	ation aux depois faitlers : caracterisation de depois proteiques sur	159
8.3.2Caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable1608.3.3Caractérisation US de dépôt de $\beta$ -Lactoglobuline, suivant différentes teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable1618.4Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers164bonclusion générale165Manères169		831	Protocole de mesure ultrasonore	159
fonctionnalisées d'acier inoxydable  160    8.3.3  Caractérisation US de dépôt de β-Lactoglobuline, suivant différentes teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable  161    8.4  Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers  161    onclusion générale  165    Mandèle de Talatei Encuded Blake  171		8.3.2	Caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces	. 100
8.3.3  Caractérisation US de dépôt de β-Lactoglobuline, suivant différentes teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable  161    8.4  Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers  164    conclusion générale  165    V  Annexes  169    Madàla da Talatai Familial Blake  171		0.0.2	fonctionnalisées d'acier inoxydable $\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	. 160
teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable		8.3.3	Caractérisation US de dépôt de $\beta$ -Lactoglobuline, suivant différentes	
8.4 Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers  164    conclusion générale  165    / Annexes  169    Madèla de Teletei Frenkel Blake  171			teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable	. 161
onclusion générale 165 <sup>7</sup> Annexes 169 Madèla da Talatai Fuerdual Blaka 171	8.4	Concl	usions sur la caractérisation de dépôts laitiers	. 164
Annexes 169	onclu	sion gé	nérale	165
Madèla da Talata: Evandral Diaka		nnovo	5	169
	΄ Α	IIIICAC:		
	′ А Мо	dèle de	Tolstoi-Frenkel-Blake	171

	B.2 Calcul du coefficient de transmission en terme de contraintes	. 177	
С	Calcul de l'impédance électrique d'un transducteur piézo-électrique	179	
D	Communications scientifiques	183	
Gl	ossaire	185	
Bi	Bibliographie		

## Liste des figures

1.1	Encrassement laitier dans un échangeur à plaques	8
1.2	Dénaturation réversible de la $\beta$ – LG [61]	14
1.3	Mécanisme d'adhésion des proté ines de $\beta-{\rm LG}$ sur les surfaces en acier	
	inoxydable [74]	16
1.4	Dispositif de monitoring de l'encrassement dans un échangeur à chaleur	
	par un capteur de surface mécatronique [117]	22
1.5	Technique de mesure par ultrasons basse fréquence [104]	22
2.1	Illustration d'une interface et d'une interphase	28
2.2	Illustration d'une rupture adhésive et cohésive entre deux milieux	29
2.3	Mesure de l'angle de goutte	34
3.1	Schémas de principe des principaux tests mécanique d'adhésion	38
3.2	Schémas de principe des tests de cisaillement longitudinal et transversal	39
3.3	Schéma de principe de la technique de clivage [79]	40
3.4	Schéma de principe de la technique de pelage suivant la méthode de pelage	
	libre (a) suivant la méthode de pelage assistée par mandrin (b) [21]	41
3.5	Schéma de principe du scratch test [134].	41
3.6	Schéma de principe de la technique d'indentation [163]	42
3.7	Schéma de principe du blister test. (a) déformation du revêtement obte-	
	nue par mise sous pression (b) déformation du revêtement obtenue par	
	introduction d'une tige [145]. $\ldots$	43
3.8	Courbe de traction typique (force en fonction du déplacement) lors d'un test	
	de probe-tack, avec l'état correspondant du film adhésif (image provenant	
	de Wikimedia Commons)	44
3.9	Courbe typique d'un mesure de « probe tack test » ou test de Polyken [57].	44
3.10	Chambre à flux laminaire [36].	46
3.11	Chambre à flux radial [107]	46
3.12	Technique de micromanipulation par micropipette [107]	47
3.13	Illustration des 3 manières de mesure des interactions par technique	
	AFM [102]	48
3.14	Illustration de la technique OWLS [102]	51
3.15	Schéma de principe de la technique de résonance plasmonique de surface [62].	51
3.16	Schéma de principe du dispositif de caractérisation de joints collés proposé	
	pas Rokhlin [126]	53

3.17	Illustration de la technique QCM [102].	57
5.1	Démarche entreprise lors du développement de la technique ultrasonore de caractérisation de l'adhésion.	64
5.2	Propagation d'une onde longitudinale dans un solide (extraite des docu- ments pédagogiques de l'École et Observatoire des Sciences de la Terre de	<u>cc</u>
5.3	Propagation d'une onde ultrasonore transversale dans un solide (extraite des documents pédagogiques de l'École et Observatoire des Sciences de la	00
5.4	Terre de Strasbourg)	66
5.5	Terre de Strasbourg)	67
5.6	documents pédagogiques de l'École et Observatoire des Sciences de la Terre de Strasbourg) Propagation d'une onde de Lamb dans une plaque d'épaisseur 2h selon	68
5.7	deux modes	68 70
5.8	Conventions utilisées pour la détermination du coefficient de réflexion et transmission.	76
$5.9 \\ 5.10$	Conventions utilisées pour la méthode matricielle	79 80
5.11	Conventions utilisées pour la description de la propagation dans un milieu multicouche	80
5.12	Représentation d'une interface entre deux milieux 0 et 1 selon le système de coordonnées utilisé	83
$\begin{array}{c} 5.13 \\ 5.14 \end{array}$	Description d'une interface entre deux milieux 0 et 1	88
5.15	multicouche	89
5.16	ment sur un substrat d'acier inoxydable	91 92
6.1	Représentation d'une sonde ultrasonore (pastille piézoélectrique en $LiNbO_3 +$ à retard en $SiO_2$	ligne 97
6.2	Schéma de principe de la chaîne de mesure ultrasonore	98
6.3	Schéma de principe d'un analyseur de réseau	99
6.4 6.5	Schéma de principe des paramètres S pour un système quadripôlaire Beprésentation fréquentielle (partie réalle et imaginaire) du gignel acquie	100
0.0	par l'analyseur de réseau (A) lors d'une mesure en réflexion et signal temporel associé (module et phase) après traitement du signal (B)	101

6.6	Couplage entre la sonde ul trasonore et l'échantillon à caractériser. $\ . \ . \ .$	102
6.7	Principe de couplage de la sonde ultrasonore avec l'échantillon. (A) : La	
	cire est déposée sur la surface de l'échantillon à caractériser et chauffée	
	pour la faire fondre. (B) : Le transducteur est amené à une distance de	
	quelques micromètres de la surface de l'échantillon puis la cire est refroidie	. 103
6.8	Sonde US couplée à la cire à un substrat en acier inoxydable	104
6.9	Types de configuration de mesures : (A) couplage à la cire. (B) couplage	
	au sirop de glucose	105
6.10	Chaine de mesure ultrasonore mise en place	106
6.11	Schéma de mesure ultrasonore réalisée directement sur la ligne à retard (LAR).	107
6.12	Echogramme obtenu expérimentalement lors de la caractérisation de deux	
	milieux (air et adhésif) directement sur la ligne à retard (LAR)	108
6.13	Schéma de mesure ultrasonore réalisée indirectement via un milieu couplant	.110
6.14	Echogramme obtenu expérimentalement lors de la caractérisation de deux	
	milieux (air et adhésif) sur un substrat couplé à la ligne à retard	111
7.1	Structure chimique d'un monomère de PDMS	115
7.2	Effet de la déformation de l'extrémité de l'éprouvette de PDMS sous l'effet	
	de la contrainte latérale liée au serrage.	116
7.3	Illustration du dispositif de maintien de l'éprouvette sur la partie mobile	
	de la machine de traction compression.	116
7.4	Eprouvettes cylindriques de PDMS obtenues après démoulage, sur un	
	wafer de silicium (à gauche) et sur un substrat de verre (à droite)	117
7.5	Schéma de l'installation pilote utilisée pour obtenir les dépôts de protéines	
	laitières.	122
7.6	Dépôts protéiques obtenus sur des coupons d'acier inoxydable après deux	
	heures de manipulation d'encrassement.	123
7.7	Dépôts laitiers selon deux teneurs en calcium.	124
7.8	Machine de traction utilisée lors des essais de traction	125
7.9	Courbe de traction caractéristique obtenue au cours du temps lors de	
	l'évaluation de la force ultime provoquant la séparation de l'éprouvette en	
	PDMS de son substrat.	126
7.10	Acquisition des mesures de force de séparation obtenues au cours du temps	
	pour différents cas d'adhésion entre un substrat de verre et du PDMS.	127
8.1	Organisation du déroulement des expérimentations avec les fluides	133
8.2	Schéma du dispositif expérimental permettant la caractérisation unique	
	de l'interface LAR/fluide.	134
8.3	$ S_{11}(t) $ obtenue à 25 MHz pour huit épaisseurs de fluides, notées $Th$ ,	
	confinés entre la ligne à retard et une lame de verre. On visualise le	
	comportement des trois fluides pour chaque épaisseur de confinement ( $G\mathcal{Z}$ :	
	en rouge, $G3$ : en bleu et $G4$ : en noir)	135
8.4	Configuration de mesure directe sur la ligne à retard	137

8.5	Évolution de l'amplitude ( $ A $ ) des ondes transversales (75 MHz) réfléchies
	à l'interface entre le ligne à retard et différents fluides en fonction de
	la température ( $\theta$ ). G1 : cercles bleus, G2 : cercles verts, G3 : cercles
	magentas, $G_4$ : cercles rouges, $W$ : étoiles bleues, $O1$ : étoiles vertes, $O2$ :
	étoiles magentas, $T1$ : étoiles rouges
8.6	Modules du coefficient de réflexion $(r)$ , pour des ondes transversales
	à 75 MHz, mesurés à l'interface entre le ligne à retard et différents fluides,
	en fonction de la viscosité $(\eta)$ des fluides
8.7	Modules du coefficient de réflexion $(r)$ à l'interface « LAR/fluide » en
	fonction de la viscosité $(\eta)$ des fluides (pour les fluides W, T1, O1, G1, G2,
	G3, G4) selon le modèle newtonien et le modèle de Maxwell. Les mesures
	expérimentales sont représentées par des points rouges. Les coefficients de
	réflexion calculés selon le modèle newtonien sont représentés par des carrés
	bleus et le modèle de Maxwell est représenté par la courbe en pointillés
	noirs
8.8	Temps de relaxation $(\tau)$ des fluides en fonction de la viscosité $(\eta)$ , calculé
	selon le modèle de Maxwell à partir de résultats expérimentaux 141
8.9	Longueur de glissement (b) du fluide à l'interface transducteur/fluide
	obtenue par ajustement selon le modèle de Frenkel-Tolstoi-Blake, selon la
	viscosité $(\eta)$ du fluide
8.10	Modules du coefficient de réflexion $(r)$ , pour des ondes transversales
	à 25 MHz, mesurés à l'interface entre la ligne à retard et différents fluides,
	en fonction de leur viscosité $(\eta)$
8.11	Comparaison entre les modules du coefficient de réflexion $(r)$ mesurés
	a l'interface entre la ligne a retard et differents fluides, pour des ondes
	transversales a 25 MHz (points verts) et 75 MHz (carres noirs), en ionction
0 19	Configuration de measure sur un substrat couplé à la conde ultresonore 146
0.12	Amplitude réfléchie en entrémité de ligne à retend en fenction de le terre
0.10	Amplitude reliectie en extremite de lighe à retard en fonction de la tem-
011	Modules des coefficients de réflevien à l'interface entre le substrat et cuetre
0.14	fuidos visqueux $(C1, C2, C2, C1)$ on fonction de la viscosité des fluidos 148
<b>9</b> 15	Modules des coofficients de réflevien en fonction de la viscosité des fluides.
0.10	pour les différentes interfaces
8 16	Amplitude des réflevions à l'interface substrat de verre /PDMS pour trois
0.10	configurations au cours du temps. La mesure de référence représente les
	réflexion à l'interface substrat de verre/air
8 17	Coefficients de réflexion à l'interface substrat de verre/PDMS en fonction
0.11	de la force de traction pour quatre configurations (« PDMS Stick » : cyan
	« PDMS plasma » : magenta, « Verre plasma » : vert, « PDMS double
	plasma » : rouge). $\ldots$ 154
8.18	Défaut de cohésion de l'éprouvette de PDMS au niveau de l'épaulement
5	après un test de traction

8.19	Défauts de cohésion à l'interface entre le substrat de verre et l'éprouvette de PDMS après un test de traction
8.20	Caractérisation d'une éprouvette de PDMS soumise à une force de com-
8.21	pression
	de compression exercée sur l'éprouvette de PDMS. Deux séries de mesures
8.22	sont présentées en bleu et en rouge
0 ຄາ	en acier inoxydable
0.20	laitier » en fonction de la valeur de l'angle de contact (pour de l'eau)
8 94	mesurée à la surface des substrats en acier inoxydable
0.24	concentrations de calcium (images réalisées par G. Ronse)
8.25	Représentation du coefficient de réflexion en fonction de la concentration en calcium du dépôt de $\beta$ -Lactoglobuline
8.26	Perte de charge dans l'installation en fonction de la teneur en calcium
	de la solution de $p$ -Lactoglobuline pour regime d'écoulement constant : $R_e = 3000$ (données extraites d'une étude menée au laboratoire par GUÉRIN
8 27	ET AL.)
0.21	calcium des solutions protéiques de $\beta$ -Lactoglobuline, pour un $R_e = 3000$
	(données extraites d'une étude menée au laboratoire par GUERIN ET AL.). 163
A.1	Diagramme original de Tolstoi représentant la position de trois molécules à l'interface solide/liquide à deux instants différents. La distance moyenne entre les centres de 2 molécules voisines est notée $\delta$ et $CD$ correspond à la vitesse de glissement. TOLSTOI introduit la notion de « vrai surface solide » qui est obtenue par extrapolation du profil de vitesse des molécules $(DB)$ pour $v = 0$ . La distance qui sépare « la vrai surface solide » de la frontière
	de « non-glissement » théorique est notée $\epsilon$
B.1	Représentation d'une interface entre deux milieux 0 et 1 selon le référentiel utilisé pour décrire les conditions d'interface
C.1 C.2	Configuration du mode d'épaisseur (d'après IEEE, 1987)

## Liste des tableaux

1.1	Principales méthodes de suivi de l'encrassement dans les IAA : Positionne- ment vis-à-vis d'une mesure d'adhérence
2.1	Différents types de liaisons, énergies mises en jeu et distances d'interaction. 31
5.1	Modèle acoustique du coefficient de réflexion à l'interface entre deux milieux 0 et 1, avec introduction d'un paramètre lié à la qualité d'interface $\tilde{k}$ . 87
7.1	Mesures d'angle de contact et de rugosité des différentes substrat en acier inoxydable fonctionnalisés
7.2	Concentration en calcium des différents dépôts de protéines de lactosérum obtenus
7.3	Force ultime de séparation des éprouvettes de PDMS sur substrat de verre $20$ °C
7.4	Modèles rhéologiques des huit fluides mis en oeuvre dans l'étude de l'adhé-    sion solide/fluide.  127
8.1	Profondeurs de pénétration calculées pour l'eau et quatre solutions de sirop de glucose à partir de mesures « classiques » de la masse volumique et de la viscosité

### Introduction générale

L A contamination de surface par des souillures alimentaires est un problème récurrent dans les Industries Agroalimentaires (IAA), entraînant des risques sanitaires non négligeables et des pertes financières très importantes. Il est important de signaler qu'aujourd'hui encore les conséquences en termes de santé publique restent à un niveau inacceptable puisque 25 % des intoxications alimentaires seraient liées à une contamination lors du procédé de transformation. Ces contaminations sont initiées suite à la présence d'un dépôt organique persistant (nommé souillure) dans l'équipement, ce qui favorise le développement de microorganismes.

L'encrassement sur les surfaces des équipements est donc reconnu pour être un risque sanitaire sévère pour les IAA. En raison du manque de solutions satisfaisantes à ce jour pour minimiser ce risque, des procédures de nettoyage lourdes et coûteuses sont mises en place.

La redéfinition des conditions de nettoyage est devenue ces dernières années un enjeu considérable pour les IAA. En effet, les contraintes environnementales (coûts associés aux cycles de nettoyage, pollution engendrée par l'utilisation de détergents, traitement des eaux usées...) n'ont cessé de s'accroitre. Dans ce contexte, la définition de conditions optimales de transformation permettant de minimiser les procédures de nettoyage, est devenue une problématique essentielle. Dans le domaine de l'industrie laitière, il est nécessaire de prendre en compte une étape essentielle de transformation : le traitement thermique à température élevée. Cette étape incontournable du procédé de transformation permet de garantir la conservation du lait ou du produit transformé. Les conditions opératoires de cette transformation (température de paroi, conditions hydrodynamiques, physico-chimiques...), ont des conséquences sur la formation de dépôts encrassant les parois des équipements. Les propriétés de cohésion et d'adhésion de ces dépôts sont essentielles et il apparait nécessaire de les prendre en compte pour appréhender la résistance à l'arrachement des souillures alimentaires ou microbiennes et optimiser les conditions de nettoyage. Pourtant, l'estimation, voire la quantification de ces forces est encore aujourd'hui difficile, faute de dispositifs dédiés adéquats. Les dispositifs utilisés

sont destructifs et ne peuvent être utilisés en dynamique. Ceci constitue une sévère limitation à l'obtention d'une base de données étoffée des liens existants entre produitprocédé-adhésion.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une action de recherche régionale concertée (ARCIR), financée par la Région Nord Pas de Calais, au sein du programme « Maîtrise des Interfaces dans les Agro-Industries et les Bioprocédés ». Un des buts du projet intitulé « Constitution de dépôts alimentaires et bactériens sur les surfaces (structure, cohésion, cinétique). Conséquences en termes d'hygiène des surfaces. » était le développement d'une méthode capable de quantifier l'adhésion de dépôts laitiers sur une paroi.

Les techniques ultrasonores présentent plusieurs atouts qui pourraient contribuer au développement de nouvelles connaissances sur l'adhésion et permettre d'aboutir à la redéfinition des conduites de transformation pour minimiser l'impact environnemental du nettoyage dans les IAA. En effet, contrairement aux techniques conventionnelles utilisées pour la mesure de l'adhésion des dépôts, elles permettent d'effectuer des mesures non invasives et sont adaptées pour la caractérisation en ligne.

Si les techniques ultrasonores sont assez fréquemment utilisées dans le domaine industriel, dans le cadre du contrôle non destructif (CND) de matériaux, elles sont quasi inexistantes dans les IAA.

Les études liées au développement et à l'implémentation de dispositifs ultrasonores pour l'agroalimentaire sont très peu nombreuses. C'est dans ce contexte que s'inscrivent nos travaux visant à mettre au point une nouvelle méthode de caractérisation des propriétés adhésives de dépôts. Ce travail de thèse a trois objectifs :

- 1. Définir la stratégie et la méthodologie de caractérisation ultrasonore de l'adhésion de dépôts (type d'onde employée, fréquence, couplage...).
- 2. Valider la mesure ultrasonore sur des matériaux modèles, aux propriétés connues. En effet, la nature complexe des dépôts laitiers (milieux viscoélastiques) nous a conduit à étudier, dans un premier temps, l'adhésion sur ces matériaux, pour des cas d'adhésion modèle de type solide/solide et solide/fluide.
- 3. Appliquer la technique sur des dépôts laitiers.

Pour répondre à ces objectifs, nous avons soulevé différentes questions :

- Existe-il des tests d'adhésion dans la littérature répondant à notre problématique ?
- Peut-on trouver des matériaux aux propriétés viscoélastiques maîtrisées capables de modéliser des situations d'adhésion ?
- Quels sont les paramètres pertinents permettant de décrire le phénomène d'adhésion d'une couche viscoélastique sur un substrat ?
- Comment peut-on interpréter acoustiquement le phénomène d'adhésion d'une couche viscoélastique?

Cette thèse tente d'apporter une contribution à ces questions, elle est présentée en trois parties, les parties sont scindées en chapitres.

La première partie est consacrée à une étude bibliographique qui permettra de mieux comprendre les conditions de formation des dépôts en agroalimentaire, de faire le point sur les méthodes actuellement utilisées pour limiter ces encrassements. Nous nous intéresserons également dans cette partie au phénomène d'adhésion, d'un point de vue théorique puis nous dresserons un état de l'art des techniques expérimentales de caractérisation de l'adhésion utilisées à ce jour dans de nombreux domaines et à des échelles multiples. Une synthèse permettra de mettre en lumière la potentialité de certaines techniques ultrasonores pour la caractérisation de l'adhésion.

La seconde partie concerne la mise au point du dispositif ultrasonore de caractérisation de l'adhésion. Dans un premier chapitre, les généralités concernant la propagation des ondes ultrasonores permettront d'introduire les différentes grandeurs physiques, d'établir les relations entre les paramètres acoustiques, le comportement viscoélastique milieux traversés par les ondes ultrasonores et les conditions d'interface. Cette étape est essentielle pour établir la preuve que le dispositif ultrasonore est capable de distinguer théoriquement différentes situations d'adhérence. Le développement technologique du dispositif ultrasonore et le protocole de mesure associé sont décrits dans un deuxième chapitre. Le troisième chapitre permettra de décrire la conception et la caractérisation d'échantillons à adhésion variable.

La dernière partie concerne l'application du test d'adhésion ultrasonore sur milieux modèles (solide/fluide, solide/solide) et aux dépôts laitiers.



### Première partie

## Problématique de la quantification de l'adhésion

## L'encrassement des échangeurs de chaleur par des dépôts laitiers

#### Sommaire

1.1	Conséquences sanitaires, économiques et environnementales induites par les encrassements laitiers	9
1.2	Dérivés laitiers : Traitements thermiques et composition chimique du dépôt laitier	11
	1.2.1 Dérivés laitiers : composition	11
	1.2.2 Traitements thermiques appliqués	12
	1.2.3 Caractéristiques du dépôt laitier selon le traitement thermique	12
1.3	De la dénaturation thermique des protéines à leur adhésion en paroi des équipements	13
	1.3.1 Mécanisme de dénaturation : passage de l'état natif à l'état agrégé	13
	1.3.2 Mécanisme d'initiation et de croissance du dépôt $\ldots \ldots$	15
1.4	Méthodes utilisées pour suivre l'encrassement	17
	1.4.1 Méthodes directes	17
	1.4.2 Méthodes indirectes	18
1.5	Moyens utilisés pour limiter l'encrassement	<b>23</b>
1.6	Influence des propriétés de surface sur l'adhérence d'un dépôt	<b>25</b>
1.7	Conclusion et positionnement du sujet	<b>26</b>
$1.5 \\ 1.6 \\ 1.7$	Moyens utilisés pour limiter l'encrassement	$2 \\ 2 \\ 2 \\ 2$

Les échangeurs de chaleur sont des équipements très souvent rencontrés dans l'industrie de transformation et notamment dans l'agroalimentaire où ils participent à de nombreuses étapes de transformation visant à aseptiser, stabiliser et texturer le produit. Lors de ces changements de température, on observe fréquemment une formation

non souhaitée de dépôt sur les parois de l'équipement (figure1.1). Le type du dépôt est spécifique à chaque secteur de l'industrie et aux conditions opératoires utilisées pour la transformation. Par exemple, les dépôts de l'industrie sucrière sont très différents de ceux rencontrés dans le domaine de la pétrochimie.



FIGURE 1.1.: Encrassement laitier dans un échangeur à plaques.

Les mécanismes physico-chimiques à l'origine de la formation d'un dépôt sur une surface sont aussi, par essence, très différents. Les dépôts peuvent être induits par :

- des phénomènes de sédimentation et de cristallisation (sels calciques par exemple).
- des réactions chimiques de déstabilisation qui convertissent les constituants chimiques en une ou plusieurs espèces capable de se déposer (exemple : lors du chauffage des protéines du blanc d'œuf dans une poêle).
- une colonisation de surface.
- la croissance biologique (biofilm).

Dans l'industrie laitière, l'encrassement (ou dépôt) est majoritairement associé à la dénaturation thermique de la  $\beta$  – lactoglobuline ( $\beta$  – LG) rendant l'adhésion de cette protéine possible sur une surface chaude. Des sels minéraux peuvent aussi, selon leurs teneurs, participer à la structuration des couches successives de dépôts [84].

L'encrassement de ces équipements (pasteurisation et stérilisation/texturation), notamment dans le secteur laitier, reste l'un des problèmes majeurs non résolus. Des nettoyages fréquents qui réduisent la durabilité des procédés sont alors indispensables. Il est donc nécessaire d'apporter de nouveaux outils indiquant d'autres informations (adhérence du dépôt ou son caractère collant au substrat) pour raisonner les procédures de transformation/nettoyage et les rendre plus éco-efficientes. Pour enrichir ce domaine, nous nous sommes intéressés dans ce projet de thèse, au développement d'un dispositif ultrasonore quantifiant l'adhérence d'un film liquide sur une surface. Puis, grâce à ce dispositif, nous avons tenté d'évaluer les propriétés d'adhérence des dépôts de protéines du lactosérum sur une surface en acier inoxydable. Cette démarche visant à mesurer l'adhérence d'un dépôt sur un substrat a pour finalité de mieux discriminer les conditions de transformations opératoires favorisant le nettoyage.

Dans ce chapitre, nous reviendrons dans un premier temps sur la place importante des produits laitiers dans l'industrie agroalimentaire française et sur les conséquences sanitaires, économiques et environnementales induites par les encrassements laitiers.

Dans un second temps, nous décrirons l'encrassement des échangeurs de chaleur par les dérivés laitiers. Nous évoquerons essentiellement les mécanismes d'encrassements des surfaces chaudes formés à partir de la dénaturation des protéines de  $\beta$  – LG associée à l'action des sels.

Ensuite, nous présenterons quelques méthodes usuelles utilisées pour suivre la dynamique d'encrassement avant d'évoquer quelques solutions technologiques adoptées pour limiter la formation d'encrassement.

Enfin, nous discuterons des travaux du secteur laitier essayant de mettre en lumière le lien entre l'adhérence d'un dépôt et les propriétés de paroi du substrat.

### 1.1. Conséquences sanitaires, économiques et environnementales induites par les encrassements laitiers

En France, chaque année (statistique de 2007) 22,2 milliards de litres de lait sont collectés et livrés à plus de 700 sites de transformation qui emploient 60 000 personnes. La plupart de ces 22,2 milliards de litres de lait liquide sont consommés sous une forme transformée. Cette transformation est nécessaire à double titre : accroître la durée de vie du produit laitier cru (en détruisant les micro-organismes) et conférer au produit la forme et les propriétés organoleptiques <sup>1</sup> souhaitées.

Le chiffre d'affaires de l'industrie laitière en France est de 23,4 milliards d'euros, les produits issus de l'agroalimentaire en constituent une part importante [37].

L'encrassement dans l'industrie laitière est plus sévère que dans d'autres industries. Il est d'usage de nettoyer les échangeurs une fois par an ou par campagne dans les industries pétrolière ou sucrière. En revanche, la fréquence de nettoyage est d'une à plusieurs fois par semaine, voire quotidienne, pour le traitement du lait ou du lactosérum. Pour assurer ces transformations laitières, différents échangeurs de chaleur (à plaques ou tubulaires) sont utilisés et différents traitements thermiques sont appliqués. Les plages de températures du lait dans ces équipements se situent couramment entre 57 °C et 68 °C (thermisation<sup>2</sup>)

<sup>1.</sup> Substance capable d'affecter un récepteur sensoriel.

<sup>2.</sup> Procédé de chauffage du lait cru à une température comprise entre 57 °C et 68 °C pendant au moins 15 s.

ou 130 °C/140 °C (cuisson des desserts lactés, stérilisation du lait ou formulation à base de lait à ultra-haute température, UHT). Les conséquences indésirables de tels traitements thermiques sont :

- 1. La dégradation des performances thermiques de l'échangeur due à la résistance thermique supplémentaire induite par le dépôt. On observe également progressivement une baisse des performances hydrodynamiques de l'échangeur, en raison de la décroissance de la section de passage du produit et de l'augmentation de la perte de charge associée à son écoulement, qui se traduit par une augmentation de la puissance de pompage pour véhiculer le produit dans l'installation.
- 2. La cuisson du dépôt formé sur les parois d'échange et le relargage dans le produit de composés au goût indésirable engendrant des altérations organoleptiques.
- 3. Les arrêts fréquents des installations pour procéder à des opérations de nettoyage. Une fois l'échangeur complètement encrassé, les dépôts organiques sont classiquement éliminés par la soude tandis que les dépôts minéraux sont nettoyés avec un acide. Ces agents chimiques sont corrosifs. Une fréquence de nettoyage élevée limite la durée de vie d'un échangeur et provoque son remplacement prématuré. Des opérations de rinçage consommatrices de gros volumes d'eau font également partie du protocole de nettoyage.

D'un point de vue purement économique, la formation non désirée d'encrassements génère de nombreux coûts supplémentaires. On peut mentionner :

- 1. L'investissement accru en raison d'un surdimensionnement et d'un remplacement précoce des échangeurs.
- 2. Les dépenses énergétiques supplémentaires générées par la diminution du coefficient de transfert thermique et par l'augmentation de la puissance mécanique nécessaire au pompage du fluide à transformer.
- 3. Le coût d'immobilisation pour le nettoyage pendant lequel l'équipement et les hommes ne produisent pas. De ce fait, la réduction voire « la suppression » de l'encrassement reste un enjeu économique très important puisque la diminution de la fréquence de nettoyage permet d'augmenter considérablement la productivité industrielle.
- 4. Le coût du nettoyage, qui dépend des quantités de détergents et d'eau utilisés, et du potentiel polluant des rejets à retraiter.
- 5. Les pertes de matière à chaque cycle interruption-redémarrage (imposé par le nettoyage) pour retrouver un régime établi.
- 6. Le coût des opérations de maintenance supplémentaires (remplacement des joints de plaques des échangeurs par exemple).
Ainsi, pour tous les surcoûts évoqués précédemment, l'encrassement des échangeurs de chaleur a des conséquences économiques fâcheuses qui affectent fortement la compétitivité industrielle. Ces coûts n'ont cessé d'augmenter ces dernières années en raison de l'évolution des directives européennes. En effet, la société accepte de moins en moins les impacts environnementaux sévères des opérations de nettoyage (quantités supplémentaires d'énergie, pollution induite par le rejet et retraitement des eaux de nettoyage). L'encrassement laitier a des conséquences regrettables : VAN ASSELT ET AL. estiment ainsi que 80% des coûts de production dans les industries laitières sont provoqués par l'encrassement des installations et leur nettoyage [155].

Du point de vue de la durabilité des procédés, l'inconvénient majeur de l'encrassement n'est pas tant le surplus d'énergie nécessaire pour appliquer au produit le barème thermique désiré mais essentiellement les quantités importantes d'eau et de détergent associées aux protocoles de nettoyage. DAUFIN ET AL. indiquent que la consommation d'eau utilisée par litre de lait transformé s'étale de 0,2 à 11 L [41]. Cette consommation est en grande partie due au nettoyage des installations. Les australiens donnent eux un chiffre moyen de 1,5 L d'eau par litre de lait pour des industries produisant beurre, fromage, poudre et desserts lactés. Dans ce contexte, la minimisation de l'encrassement représente un enjeu important.

# **1.2.** Dérivés laitiers : Traitements thermiques et composition chimique du dépôt laitier

## 1.2.1. Dérivés laitiers : composition

Les produits laitiers (désignés aussi dérivés laitiers) sont des milieux complexes d'un grand intérêt nutritionnel. Ils apparaissent à la fois plus ou moins solides (fromages, crèmes desserts...) et liquides (boissons lactées...).

Pour illustrer brièvement cette complexité, nous présentons simplement ici les principaux composés présents dans le lait de vache. Le lait est composé à 87,7% (p/p) d'eau, de dérivés azotés à 3,3%, de matière grasse à 3,6%, de glucides à 4,7% et de minéraux à 0,7%. Sa teneur en protéines de l'ordre de 30 - 35 g/L qui sont classiquement rassemblées en deux groupes principaux : les caséines, fraction insoluble à pH 4,6, à 20 °C et les protéines du lactosérum.

Environ 78% des protéines du lait sont des caséines. Elles sont divisées en quatre groupes majeurs dénommés  $\alpha$ s1,  $\alpha$ s2,  $\beta$  et  $\kappa$ , respectivement à 40, 10, 35 et 12% (p/p). Elles sont organisées dans le lait sous forme de micelles, constituées à 92% de protéines et à 8% de minéraux inorganiques, essentiellement du phosphate de calcium.

Les principales protéines du lactosérum bovin sont : la  $\beta$ -lactoglobuline, l' $\alpha$ -lactalbumine, la sérum-albumine et les immunoglobulines avec des teneurs respectives de 2,7/1,2/0,25 et 0,65 g/L. La  $\beta$ -lactoglobuline est majoritaire, puis vient l' $\alpha$ -lactalbumine. Elles représentent 70% des protéines totales du lactosérum. Quelques protéines dites mineures complètent la fraction protéique. On les appelle ainsi en raison de leur faible contenu mais elles ne sont pas dénuées d'intérêt puisqu'elles possèdent des propriétés bioactives. Ce sont notamment la lactoferrine et la lactoperoxydase.

En plus de ces composés chimiques, le lait cru contient une flore bactérienne, pathogène ou non, relativement importante. La composition de cette flore dépend des conditions d'hygiène de la ferme, de l'état de santé de l'animal et du respect de la chaîne du froid entre la collecte et le transport. Pour réduire ou détruire la quasi-totalité des germes présents dans le lait, ce dernier doit subir un traitement thermique par pasteurisation ou stérilisation.

## 1.2.2. Traitements thermiques appliqués

Il existe plusieurs types de traitement thermique du lait regroupés par les termes de pasteurisation et de stérilisation. La différence se situe au niveau des gammes de température et des temps d'application. Les laits pasteurisés et stérilisés doivent répondre à des normes sanitaires et qualitatives très strictes. Celles-ci sont développées dans la directive 92/46/CEE du conseil du 16 juin 1992 arrêtant les règles sanitaires pour la production et la mise sur le marché de lait cru, de lait traité thermiquement et de produits à base de lait.

La pasteurisation est un traitement thermique modéré qui a pour but de détruire tous les micro-organismes végétatifs potentiellement présents dans le lait. Différents barèmes existent comme la pasteurisation à basse température (63 °C pendant 30 minutes), la pasteurisation à 72-76 °C pendant 15 à 20 s préservant l'enzyme peroxydase et la haute pasteurisation à 80 °C ou plus pendant 15 à 20 s.

La stérilisation ou appertisation est un traitement thermique à température élevée qui permet la destruction totale des microorganismes et une conservation de longue durée à température ambiante. Deux types de processus sont utilisés :

- Le chauffage à Ultra Haute Température ou procédé UHT (135-150 °C pendant 2 à 5 s).
- La stérilisation en deux phases : le lait est préstérilisé à une température de 130 à 140 °C pendant quelques secondes puis, après refroidissement, il est conditionné et subit alors une seconde stérilisation à 110-120 °C, pendant 10 à 20 minutes.

## 1.2.3. Caractéristiques du dépôt laitier selon le traitement thermique

Lors du traitement thermique, l'aspect et la composition du dépôt changent en fonction de la température de paroi. Ce phénomène a été mis en évidence par BURTON [27, 28] et LYSTER [99]. D'après ces auteurs, le dépôt formé entre 75 °C et 105 °C à la surface d'un échangeur thermique est un précipité blanc et volumineux (appelé dépôt de type A). Ce dépôt est généré lors de la pasteurisation. Il est essentiellement composé d'une matrice protéique (50 à 60%) contenant aussi des minéraux (30 à 35%) et de globules gras (4 à 8%) [80]. Il est important de souligner que la composition chimique du lait entier est significativement différente de celle d'un dépôt laitier. En effet, la teneur en protéines d'un lait entier est de seulement 3% alors que dans un dépôt de type A on dénombre 50 à 60% de protéines [28]. La protéine majoritaire de ce dépôt laitier est la  $\beta$ -lactoglobuline, pourtant elle représente moins de 10% des protéines du lait cru [95]. On trouve également dans le dépôt des lipides et certains sels de type phosphates mais en très faible quantité [157].

Selon BURTON, il existe un autre dépôt (appelé dépôt de de type B). Ce dernier apparaît pour des températures supérieures à 100 °C [28]. Il est gris, cassant, sableux, dur et est composé à 70% de minéraux (tricalcium de phosphate :  $Ca_3(PO_4)_2$ ). La teneur en protéine (15 à 20%) est largement plus faible que dans le dépôt de type A, tandis que la composition en graisse (4 à 8%) reste identique. Ce dépôt est typiquement trouvé après une stérilisation. Il est essentiellement dû à la précipitation de calcium et de phosphate à des températures élevées [26, 94]. LALANDE ET AL. ont montré que les formes des phosphates de calcium trouvés dans les dépôts de type B peuvent être très diverses [93] :

- Phosphates de calcium hydratés :  $(CaHPO_4; 2H_2O)$ .
- Phosphates octocalciques  $(Ca_8H_2(PO_4)_6; 5H_2O)$ .
- Hydroxyapatite  $(Ca_5(PO_4)_3; OH)$ .

De part ses volumes importants, le dépôt de type A, constitué majoritairement de  $\beta$ -lactoglobuline et formé pour des températures comprises entre 75 et 105 °C est le plus redoutable pour l'industrie laitière. C'est pourquoi dans la suite de cette étude bibliographique et dans la partie appliquée, nous avons cherché à mesurer l'adhérence de ce type de dépôt.

# 1.3. De la dénaturation thermique des protéines à leur adhésion en paroi des équipements

La  $\beta$ -lactoglobuline ( $\beta$  – LG) est la protéine majoritaire du lactosérum. On la trouve également en grande quantité dans le dépôt laitier. Cette protéine se dénature à la chaleur. Nous allons premièrement décrire la structure native de la  $\beta$  – LG et son mécanisme de dénaturation thermique (défini comme la perte irréversible de la structure secondaire de la protéine).

Dans un deuxième temps, nous présenterons les mécanismes de formation du dépôt et son ancrage sur les surfaces d'échange chaudes. L'effet de l'environnement minéral sur la dénaturation et ses conséquences sur l'agrégation/adhésion de la  $\beta$  – LG seront brièvement évoqués.

## 1.3.1. Mécanisme de dénaturation : passage de l'état natif à l'état agrégé

La  $\beta$  – LG est une protéine globulaire ayant un rayon d'environ 2 nm [4] et une masse molaire de 18, 2 kg/mol [114].

A pH et force ionique correspondants à ceux du lait, la  $\beta$ -LG se trouve majoritairement sous la forme d'association bi-unitaire non covalente [32]. Cette structure dimérique est sensible au traitement thermique qui sera décrit par la suite. Une augmentation de la température va tout d'abord entrainer une dissociation de l'ensemble bi-unitaire et faire tendre le système vers une majorité de forme monomérique [32]. À 55 °C, la  $\beta$  – LG se dissocie complètement en deux monomères [58]. Chaque monomère possède deux ponts disulfures et un groupement sulfhydryle (-SH) qui se situent à l'intérieur de la molécule. Autour de 74 °C, le monomère devient thermiquement instable et la molécule se déploie en démasquant le groupement thiol <sup>3</sup> qui peut alors réagir avec d'autres groupements thiols et créer des ponts disulfures (figure 1.2).



FIGURE 1.2.: Dénaturation réversible de la  $\beta$  – LG [61].

Cette déstabilisation réversible de l'espèce native est l'étape de dépliement, appelée également déploiement. Des complexes peuvent se former entre les protéines solubles dénaturées et/ou avec les autres constituants soufrés des micelles de caséines (quand elles sont présentes), notamment de K caséines en surface [33]. Cette association moléculaire de protéines est l'étape d'agrégation qui correspond à une perte irréversible de la structure secondaire. Ces complexes de  $\beta$  – LG ou de  $\beta$  – LG/K-caséine sont plus stables que ne le sont les composés séparément [135]. Il est important de signaler que le niveau et la vitesse de dépliement et d'agrégation de la protéine sont directement liés au couple temps/température du traitement. La dénaturation irréversible de la  $\beta$  – LG (de son dépliement à l'agrégation) peut être aussi provoquée par des agents chimiques (pH, détergents, solutés organiques) ou par des facteurs physiques (pression). Dans le cas de l'encrassement laitier, la réaction de dénaturation thermique est prépondérante.

Les réactions successives de dépliement et d'agrégation de la  $\beta$  – LG au cours du traitement thermique dépendent des conditions physico-chimiques (pH, concentration des protéines, environnement ionique, charge minérale...). A titre d'exemple, le  $Ca^{2+}$  semble diminuer la résistance à la dénaturation de la  $\beta$  – LG. Ainsi, XIONG ET AL. ont montré qu'une augmentation de la concentration en  $CaCl_2$  (de 5 à 20 mmol) abaissait la température de dénaturation de 83 °C à 75 °C [164].

D'une façon générale, on retiendra que la présence de sels ne modifie pas le mécanisme global d'agrégation mais influence les plages de température de dépliement et les cinétiques d'agrégation en raison d'un écrantage des charges. Certains sels comme le calcium semblent avoir une action plus spécifique sur la formation de gros agrégats.

PETIT ET AL. ont montré un peu plus tard que les constantes cinétiques des deux réactions consécutives dépliement/agrégation dépendaient fortement de la concentration

<sup>3.</sup> Composé organique comportant un groupement sulfhydryle (-SH) attaché à un atome de carbone.

en calcium [118].

Notons que la concentration en protéines est aussi un paramètre clé car elle gouverne les interactions entre les protéines.

## 1.3.2. Mécanisme d'initiation et de croissance du dépôt

En 1968, BURTON fut le premier à évoquer la liste des mécanismes potentiellement impliqués dans la formation de dépôts protéiques sur des surfaces [28] :

- La réaction chimique au sein du produit qui convertit les constituants chimiques en une ou plusieurs formes capables de se déposer sur la surface (constituant précurseur de l'encrassement).
- Le transport des constituants encrassants du produit (constituant initial ou précurseur de l'encrassement) vers la surface.
- L'adsorption des constituants encrassants du produit en surface.
- La croissance de la seconde couche de dépôt : fixation d'autres constituants du produit sur la première couche et/ou fixation des constituants encrassants sur la première couche.
- La croissance et l'élimination des couches successives de dépôt par effet du cisaillement induit par l'écoulement.

Compte tenu des difficultés pour investiguer, in situ, à des échelles moléculaires et en dynamique sur ces systèmes, le processus d'initiation et de croissance des couches successives de dépôts sur une surface chauffée est encore loin d'être complètement élucidé. Sur la figure 1.3, nous présentons le mécanisme le plus probable de formation du dépôt et son initiation sur les surfaces en acier inoxydable d'après HIROSHI ET AL. [74].

Selon ces auteurs, à basse température (25 °C), les molécules de  $\beta$  – LG sont adsorbées sur les surfaces jusqu'à formation de la monocouche [74]. Cette interaction protéinesurface dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, la température, la conformation de la protéine et les propriétés de surface du matériau.

A haute température (75 °C), après la formation instantanée de cette monocouche, la chaleur dénature les molécules de  $\beta$  – LG activant ainsi le groupement SH initialement masqué. La molécule de  $\beta$  – LG dépliée, devenue thermiquement instable, peut alors choisir entre deux scénarii :

- Interaction avec une autre molécule à la paroi, formant ainsi des ponts S-S avec les molécules déjà adhérées.
- Interaction avec une autre molécule du fluide, formant ainsi des agrégats de  $\beta$  LG. Ces agrégats peuvent, soit rester dans la solution (au cœur du fluide), soit migrer vers la paroi pour former des ponts S-S avec les molécules existantes, favorisant ainsi le développement des couches de dépôt.



FIGURE 1.3.: Mécanisme d'adhésion des protéines de  $\beta$  – LG sur les surfaces en acier inoxydable [74].

Des travaux plus récents de BLANPAIN ET AL. sur le sondage de dépôt de  $\beta$  – LG par spectroscopie Raman sont venus compléter le mécanisme d'HIROSHI ET AL. [15]. D'après ces auteurs, les agrégats du cœur du fluide ne participent pas à la formation des couches du dépôt. Il semble donc que l'espèce dépliée, non consommée sous forme d'agrégats, soit l'espèce précurseur et essentielle à la croissance du dépôt.

JIMENEZ ET AL. ont montré par spectrométrie à émission d'ion secondaire TOF-SIMS que la période d'induction des dépôts protéiques était en réalité très faible [84]. En effet, on retrouve des dépôts protéiques sur les surfaces chaudes dès la première minute du procédé continu de chauffage. On peut donc supposer qu'à température ambiante, une monocouche de protéines est immédiatement adsorbée et qu'ensuite la chaleur dénature les molécules de  $\beta$  – LG sur les surfaces, activant un groupement thiol et permettant l'ancrage d'autres couches de protéines dépliées.

La croissance des dépôts se poursuit ensuite par fixation d'autres molécules de  $\beta$  – LG sur la première couche et/ou par fixation d'autres éléments présents dans la solution sur la première couche.

DAUFIN ET AL. précisent que les ions calcium sont des éléments clés dans l'étape de croissance [42]. Ils peuvent en effet interagir avec les protéines, notamment au niveau des groupements carboxylates des protéines solubles (et de la caséine quand celle-ci est présente). Ils donnent également des composés peu solubles avec la base phosphate susceptible de fournir l'acide conjugué  $HP0_4^{2-}$ , dont le taux règle la cristallisation en apatite du phosphate de calcium amorphe initial. Il y a donc a priori une interaction triple et la croissance même du dépôt est fondamentalement liée à la présence de calcium et de phosphate qui assurent un lien entre les protéines et stabilisent ce dépôt.

Récemment, en 2013, en absence de phosphate, JIMENEZ ET AL. ont montré que des carbonates de calcium amorphes pouvaient également s'imbriquer entre les couches de  $\beta$  – LG déposées et participer à la structure des dépôts, notamment quand les dérivés laitiers étaient reconstitués à partir de réhydratation de poudre de protéines laitières avec de l'eau dure [84].

En conclusion, deux mécanismes majeurs régulent les phénomènes d'encrassement lors du traitement thermique du lait :

- 1. La réaction thermique de dénaturation qui convertit les protéines solubles en une forme activée capable de se déposer sur la surface et de fixer d'autres protéines activées. Cette réaction est fonction de la physico-chimie de la solution.
- 2. La croissance des couches successives de dépôts. Le calcium participe à cette croissance : il agit notamment comme un ciment permettant de fixer des protéines en quantité plus importante.

## 1.4. Méthodes utilisées pour suivre l'encrassement

Après avoir identifié les mécanismes gouvernant un encrassement protéique laitier, nous allons présenter les différentes méthodes utilisées pour suivre l'évolution au cours du temps du phénomène d'encrassement. Seules les techniques les plus courantes permettant le suivi ou la détection de dépôts sont exposées. Le lecteur se référera à la publication de WALLHAUSSER ET AL. pour une vue plus exhaustive des techniques utilisées dans l'industrie alimentaire [161]. Le choix de centrer notre bibliographie sur les échangeurs à plaques est lié à notre souhait de maitriser à terme les mécanismes d'encrassement dans ce type d'équipement.

## 1.4.1. Méthodes directes

De nombreux auteurs mesurent la quantité de dépôt formé par une pesée et/ou quantifient l'épaisseur de dépôt à l'aide de jauges.

Ces mesures ne peuvent pas se pratiquer dans tous les équipements. Il est plus aisé d'observer le dépôt et de faire ces mesures dans le cas des échangeurs à plaques plutôt que dans le cas des échangeurs tubulaires, pour de simples raisons d'accès aux surfaces d'échange.

Ces méthodes présentent le désavantage récurrent d'être intrusives et nécessitent l'arrêt/démontage de l'installation, limitant ainsi leurs pratiques à des essais de laboratoire ou pilote.

La méthodologie pour peser les plaques varie légèrement entre les études (léger rinçage ou non, mode de séchage : ambiant/étuve, temps de séchage...). Ces pesées peuvent être effectuées après un séchage préalable du dépôt ou non. La pesée du dépôt humide aboutit à une précision moindre que la pesée d'un dépôt séché dans des conditions standardisées, en raison de la teneur en eau encore présente au sein du dépôt [45]. Ainsi de nombreux auteurs reportent des masses de dépôt pour évaluer l'encrassement après un certain temps de fonctionnement de l'échangeur [27, 143, 94, 73, 97, 168, 46, 55, 119].

De plus, les pesées ne fournissent qu'une information globale de la distribution des dépôts alors que des mesures locales de l'épaisseur de dépôt (obtenues en utilisant des jauges à coulisses) donnent de plus amples informations. JEURNINK ET AL. et TRUONG ET AL. [81, 152] ont utilisé ces mesures locales d'épaisseur, malheureusement, elles ne peuvent être mise en œuvre qu'au terme de l'essai et ne sont pas adaptées pour des plaques corruguées (chevrons, cannelures).

Signalons que d'autres mesures directes telles que la microscopie électronique [84, 63, 151], TOF-SIMS [84], AFM [60] ont été effectuées sur les dépôts. Ces techniques off-line ont notamment permis d'évaluer la structure et la topographie des dépôts au bout d'un temps donné mais elles nécessitent une prise et une préparation des échantillons à analyser. Elles ne sont donc pas adaptées au suivi en ligne de l'évolution du phénomène d'encrassement.

## 1.4.2. Méthodes indirectes

Des suivis d'encrassement peuvent également être obtenus à partir de l'utilisation de capteurs en ligne. L'analyse des signaux acquis par ces derniers permet de suivre l'évolution d'une grandeur physique, corrélée au facteur d'encrassement.

Parmi l'ensemble des méthodes indirectes, deux techniques basées sur le suivi dans le temps des performances thermiques et hydrodynamiques au cours d'un encrassement ont jusqu'ici majoritairement été utilisées (méthodes indirectes courantes) et sont détaillées plus longuement ci-après. Nous exposons ensuite les autres méthodes basées sur la mise au point d'instrumentation plus spécifique (méthodes indirectes basées sur le développement de dispositifs spécifiques).

#### 1.4.2.1. Méthodes indirectes basées sur la baisse des performances de l'échangeur

#### 1.4.2.1.1. Baisse des performances thermiques

La formation d'un encrassement à la surface d'échange introduit une résistance au transfert de chaleur supplémentaire. Il faut donc augmenter la puissance thermique fournie pour maintenir le programme thermique souhaité, soit :

$$m_c C_{p_c}(\theta_{e_c} - \theta_{s_c}) = m_f C_{p_f}(\theta_{s_f} - \theta_{e_f}) = F_t h_g S \Delta \theta_{LN}$$
(1.1)

 $\Delta \theta_{LN}$  est connue sous le nom de moyenne logarithmique des différences de températures et se calcule selon :

$$\Delta \theta = \Delta \theta_{LN} = \frac{(\theta_{SC} - \theta_{EF}) - (\theta_{EC} - \theta_{SF})}{\ln \frac{\theta_{SC} - \theta_{EF}}{\theta_{EC} - \theta_{SF}}}$$
(1.2)

Avec  $C_{pf}$  et  $C_{pc}$ , respectivement la chaleur massique du fluide caloporteur et du produit; S la surface d'échange et  $F_t$  le facteur correctif de  $\Delta \theta$  traduisant l'écart entre l'échangeur réel et un échangeur théorique à contre courant pur.

En sachant que le débit du produit et la température d'entrée du produit, sont le plus souvent fixés, deux méthodes peuvent être mises en œuvre pour maintenir le programme thermique :

- 1. Augmenter le débit du fluide caloporteur  $m_c$ .
- 2. Augmenter la température d'entrée du fluide caloporteur  $(\theta_{e_c})$  au fur et à mesure de l'avancement de l'encrassement.

YOON ET LUND constatent que la seconde méthode permet de garder un traitement thermique plus constant (profil de température axial) et semble donc plus indiquée que la première méthode [167].

Cette augmentation de la température du fluide chaud provoque une diminution du coefficient de transfert de chaleur global  $h_g$  ou de sa valeur normée  $\frac{h_g}{h_{g0}}$  où  $h_{g0}$  est le coefficient de transfert de chaleur global de l'échangeur propre. Il est donc possible de suivre la dynamique d'encrassement de l'échangeur via le suivi de  $h_g$  calculé à partir de l'acquisition des températures d'entrée et de sortie ainsi que des débits du fluide caloporteur. Le coefficient de transfert global mesure indirectement un colmatage global de l'échangeur.

Il est également d'usage de représenter la dégradation des performances thermiques d'un échangeur par l'évolution de la résistance d'encrassement dans le temps. Cette grandeur est classiquement définie de la manière suivante :

$$R_{enc} = \frac{1}{h_g} - \frac{1}{h_{g0}} \tag{1.3}$$

On peut aussi considérer  $R_{enc}$  comme étant le rapport entre l'épaisseur moyenne de la couche de dépôt formée sur les parois  $e_d$  et la conductivité de ce dépôt  $\lambda_d$ , en posant comme hypothèse que le dépôt est réparti de manière homogène à l'intérieur de l'échangeur :

$$R_{enc} = \frac{e_d}{\lambda_d} \tag{1.4}$$

L'utilisation de cette équation doit se faire avec précaution. En effet, la présence de quantités importantes de matériel encrassant au niveau des points de contact invalide l'hypothèse posée. L'avant du point de contact est la première zone touchée par l'encrassement [45]. Cela nous amène à calculer une épaisseur de dépôt moyenne équivalente qui ne traduit pas la réalité. Elle occulte la présence probable d'épaisseurs importantes dans certaines zones critiques (points de contact, entrée/sortie d'un canal).

#### 1.4.2.1.2. Baisse des performances hydrodynamiques

La formation d'un encrassement à la surface d'échange introduit une résistance à l'écoulement supplémentaire du produit à traiter. Il y a donc une augmentation de la puissance de pompage nécessaire au maintien du débit du fluide traité. L'encrassement occasionne une réduction du diamètre hydraulique et donc une augmentation de la pression interne  $\Delta P(t)$  [95, 123]. Pendant l'encrassement de l'échangeur, la perte de charge augmente [25, 54], elle est traduite par l'équation suivante :

$$\frac{D_{h0} - D_h(t)}{D_{h0}} = 1 - \left(\frac{\Delta P_0}{\Delta P(t)}\right)^{\frac{1}{3}}$$
(1.5)

avec  $\Delta P_0$  la perte de charge correspondante de l'installation propre au débit de produit considéré.  $D_h$  et  $D_{h0}$ , respectivement le diamètre hydraulique de l'échangeur<sup>4</sup> et de l'échangeur propre. L'épaisseur de dépôt peut être calculée à partir de l'évolution du diamètre hydraulique  $D_h(t) = D_{h0} - e_d(t)$  et par conséquent par l'intermédiaire des mesures de pertes de charges au court du temps :

$$e_d(t) = D_{h0} \left[ 1 - \left( \frac{\Delta P_0}{\Delta P(t)} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$
(1.6)

L'utilisation de ces équations doit également se faire avec précaution. En effet, la perte de charge peut évoluer différemment lors des essais effectués dans les mêmes conditions opératoires donnant lieu aux mêmes masses de dépôt mesurées dans l'appareil [28]. La perte de charge est un paramètre très sensible au phénomène de colmatage local. Ces valeurs peuvent subir des variations importantes si un dépôt local obstrue l'écoulement du produit alors que le reste de l'échangeur ne peut être que très peu encrassé. Les travaux de SCHREIER ET AL. ont confirmé ces variations. Ils ont étudié l'encrassement d'un échangeur de chaleur à plaques par des solutions de protéines du lactosérum [139]. Néanmoins cette technique n'est pas suffisamment sensible à la détection de fines épaisseurs de dépôt et ne peut nullement nous renseigner sur la distribution du dépôt le long de l'échangeur.

Les deux techniques indirectes de suivi présentent l'avantage d'utiliser l'instrumentation habituellement présente sur les lignes de transformation. Outre les mesures de débits et de températures, l'acquisition de la pression dans les échangeurs de chaleur est effectuée couramment. En effet, c'est un organe sécuritaire qui permet d'éviter les dommages provoqués par une pression trop élevée (fuite au niveau de l'échangeur à plaques...).

#### 1.4.2.2. Méthodes indirectes basées sur le développement de dispositifs spécifiques

Des techniques de suivi indirectes, nécessitant l'implantation d'instrumentation plus spécifique, ont parfois été tentées mais plus épisodiquement. Dans cette catégorie, parmi les plus probantes, on peut distinguer les techniques intrusives (implantation d'électrodes dans un canal d'échangeur [34, 63], de fluxmètres [10]...) et les méthodes non intrusives (techniques ultrasonores).

<sup>4.</sup>  $D_h = \frac{4S_p}{P_n}$  avec la section de passage  $S_p$  et le périmètre mouillé  $P_n$   $(P_m = 2(e+L))$ .

#### 1.4.2.2.1. Implantation d'électrode et changement de conductivité électrique

GUÉRIN ET AL. ont implanté une paire d'électrodes dans un canal d'échangeur à plaques et ont suivi les variations de conductivité électrique (mesurées par la paire d'électrodes) lors de la formation de dépôts dans l'échangeur [63]. Les paramètres électriques subissent d'importantes variations dès l'apparition de très fines couches de dépôt. L'épaisseur de dépôt peut donc, sous certaines hypothèses, être déterminée.

Ce système montre certaines limites, le dépôt sur des électrodes ne se réalise pas forcément de la même manière que sur des plaques corruguées. La nature des matériaux constituant l'électrode est une contrainte qui nous empêche par cette voie de suivre la dynamique d'encrassement sur d'autres surfaces anti-encrassantes. L'implantation de ces électrodes dans les équipements est difficilement envisageable en milieu industriel. En effet, la présence des électrodes crée des obstacles supplémentaires, ce qui est préjudiciable pour le nettoyage des installations. L'acquisition des signaux nécessite également le passage de câbles qui mettent à mal l'étanchéité du canal d'échangeur. Enfin, les résultats dépendent des propriétés conductrices des produits à traiter qui ne peuvent pas être ajustées.

## 1.4.2.2.2. Techniques basées sur l'utilisation d'ondes ultrasonores

Le monitoring à l'aide d'un capteur de surface mécatronique (MSS) PEREIRA ET AL. ont présenté en 2006 un dispositif, appelé « Mechatronic Surface Sensor » (MSS) [117]. Il repose sur la propagation de nano/micro vibrations le long de la surface du dépôt. Le principe du dispositif MSS est identique à celui de la microbalance à quartz<sup>5</sup> : une croissance ou un détachement de dépôt engendre un changement de comportement des ondes acoustiques à l'interface entre le substrat et le dépôt.

Le dispositif est composé de deux éléments, un actionneur (une céramique piezoéléctrique) et un capteur (accéléromètre) collés sur une lame en acier inoxydable avec une distance de séparation de 9 cm. La zone de monitoring est de 18 cm<sup>2</sup>.

Lorsque la céramique piézoélectrique est soumise à un champ électrique, une contrainte mécanique est appliquée sur la lame en acier inoxydable. Cette contrainte se traduit par la formation d'une vibration qui se propage dans la lame en acier inoxydable. Elle est récoltée par l'accéléromètre.

Contrairement à d'autres techniques basées sur le même principe, le MSS n'est pas en contact direct avec le fluide et/ou le dépôt. L'utilisation de surfaces différentes est donc possible. On évite également une détérioration du dispositif de monitoring lors des procédés industriels ou du nettoyage.

Ce dispositif a été initialement développé dans le but d'être utilisé avec des fluides en régime turbulent d'écoulement. Il permet ainsi d'identifier de faibles masses de dépôts (formation de biofilms). Afin d'éviter les erreurs d'interprétation liées à la mesure sur une zone de dépôt trop petite, le MSS intègre les informations obtenues sur une surface d'un dépôt suffisamment large.

<sup>5.</sup> Ce dispositif de mesure est présenté plus loin dans cette thèse (sous-section3.2.2.7).



FIGURE 1.4.: Dispositif de monitoring de l'encrassement dans un échangeur à chaleur par un capteur de surface mécatronique [117].

Notons que le dispositif de monitoring MSS est placé en dehors de l'installation industrielle, dans une conduite de dérivation où les conditions hydrodynamiques sont contrôlées dans le but de reproduire les conditions réelles industrielles (figure 1.4).

Jusqu'à présent ce dispositif a été utilisé dans le but de détecter la formation de biofilms. Seules les dernières applications s'intéressent à des encrassements de surface par des dérivés laitiers modèles [149].



FIGURE 1.5.: Technique de mesure par ultrasons basse fréquence [104].

La technique acoustique basse-fréquence Cette technique a été développée par MERHEB ET AL. dans le but de permettre le suivi en ligne de l'encrassement d'un échangeur à plaques [104]. Une onde acoustique basse fréquence est générée mécaniquement sur la

partie supérieure de l'échangeur à plaques. Elle se propage jusqu'à atteindre différents capteurs acoustiques placés sur la partie inférieure de l'échangeur. Il faut souligner le fait que la mesure est intégrée sur l'ensemble d'une plaque de l'échangeur, que l'on est capable de discerner (figure 1.5).

Les auteurs montrent que certains paramètres mesurés au niveau des ondes reçues (notamment le temps de vol et la puissance acoustique transmise) sont corrélés au taux d'encrassement de l'échangeur. L'emploi des ondes acoustiques basse fréquence se justifie par le fait que les ondes sont très atténuées dans les échangeurs à plaques pour des fréquences élevées (f > 100 kHz).

Grâce à cette technique, des auteurs ont détecté et suivi la progression d'un phénomène d'encrassement dans les échangeurs de chaleur à plaques. Néanmoins, l'interprétation des signaux reçus reste difficile. Ils observent tout de même que l'évolution de la réponse acoustique dépend du positionnement des capteurs acoustiques sur l'échangeur. Pour que cette technique soit répétable, les dispositifs ultrasonores ne doivent pas être démontés. Il est donc délicat de l'employer puisque certaines opérations de maintenance ou de nettoyage nécessitent un démontage des échangeurs à plaques.

En conclusion, le suivi de l'encrassement d'un échangeur à plaques peut être réalisé de différentes manières, synthétisées dans la Table 2.1. Plusieurs méthodes sont intrusives et/ou ne permettent pas un suivi en ligne. Par conséquent, la plupart des techniques n'ont pas d'application industrielle. Les méthodes appliquées en industrie consistent à suivre le coefficient global de transfert de chaleur ou de la perte de charge. Il est également possible, par ce biais, d'obtenir une image de l'épaisseur moyenne du dépôt. Cette image est cependant très éloignée de la réalité. En effet, les hypothèses nécessaires au calcul de cette grandeur sont rarement rencontrées in situ. Toutes ces techniques permettent de détecter ou de suivre la progression d'un facteur d'encrassement. Néanmoins, elles ne nous renseignent pas sur les propriétés d'adhérence du dépôt sur le substrat ou son caractère collant, grandeur physique essentielle pour optimiser les procédures de nettoyage.

## 1.5. Moyens utilisés pour limiter l'encrassement

Dans un échangeur de chaleur traitant du lait ou d'un fluide laitier, il existe une zone où le dépôt est plus abondant. Cette zone critique correspond au domaine d'écoulement où la concentration en protéines dépliées est maximale. On peut réduire l'encrassement en maitrisant la libération/consommation de cette espèce; mais l'application pratique est difficile en raison du peu de degrés de liberté dans ce domaine.

Diverses solutions techniques ont été tentées pour contrôler cette zone critique :

• Appliquer un profil de température dans les échangeurs à plaques pour que l'encrassement soit réparti uniformément dans les passes de l'échangeur. On évite alors un colmatage dans une passe qui limiterait le temps de production [46]. Un effet similaire peut être obtenu en préchauffant le lait avant la pasteurisation. En pratique, le choix des températures de préchauffage est un compromis qui réduit le dépôt en aval sans trop accroître l'encrassement dans la zone de préchauffage [29].

Méthode	Avantages	Limitations	Echelle d'application
Perte de charge	Pas d'instrumentation supplémentaire sur la ligne de transformation	Pas sensible à l'adhésion	Mesure globale du facteur d'encrassement et non inva- sive
Température	Pas d'instrumentation supplémentaire sur la ligne de transformation	Pas sensible à l'adhésion	Mesure globale du facteur d'encrassement et non inva- sive
Conductivité électrique dans le canal	Capteur peu onéreux	Pas sensible à l'adhésion, implantation né- cessaire, mesure indirecte	Mesure locale et non invasive
Simulation numérique	Cartographie et distribution si emploi de paramètres appropriés	La validation nécessite des modèles de connaissances (réaction, constante de dé- position=f(paramètres procédés))	Mesure locale et globale du facteur encrassement, non in- vasive
MSS	Détection/suivi de la présence d'un dépôt	Pas sensible à l'adhésion, interprétation des paramètres acoustiques	Mesure locale et off line
Acoustique basse fré- quence	Détection/suivi du facteur d'encrassement moyenné sur chaque plaque d'échangeur	Implantation des capteurs, répétabilité, in- terprétation des paramètres acoustiques dif- ficiles	Mesure globale et non inva- sive

TABLE 1.1.: Principales méthodes de suivi de l'encrassement dans les IAA : Positionne-24ment vis-à-vis d'une mesure d'adhérence.

- Appliquer une injection de vapeur pour réduire la durée pendant laquelle la concentration en molécules activées est grande. Par des cinétiques rapides, on va ainsi favoriser la consommation immédiate de l'espèce dépliée dès son apparition. En effet la réaction d'agrégation devient prépondérante dès que la température est plus importante.
- Eviter les surfaces chaudes en appliquant des traitements thermiques directs (par exemple le chauffage ohmique à jet qui consiste à faire passer directement un courant dans le fluide pour le chauffer [59]). La cellule ohmique va augmenter la température de la solution protéique au sein de la veine fluide tout en évitant la présence de gradient de température en paroi, propice au dépôt.
- Dessaler, ajouter des complexants du calcium et ajuster le pH. Pour certains fluides laitiers ces dispositions pourraient être une voie d'action. Dans d'autres cas, les contraintes imposées pour le produit fini interdisent ces pratiques.

L'inconvénient majeur de ces techniques est le manque de degrés de liberté au niveau de la conduite du procédé thermique pour contrôler à la fois la libération de l'espèce dépliée et le barème thermique souhaité. D'autres voies moins pertinentes pour réduire le dépôt consistent à :

- Installer une zone de chambrage avec un rapport élevé volume/aire pour disposer de section de passage importante. En utilisant une cuve agitée comme chambreur, le dépôt est réduit de 50% [43].
- Appliquer une contrainte de cisaillement à la paroi pour empêcher le dépôt de matières encrassantes.

En conclusion, on cherche souvent à limiter/contrôler la quantité de masse de dépôt. Or la masse de dépôt n'est pas forcément un indicateur pertinent pour mettre en lumière la difficulté d'élimination des souillures sur une surface. On pourrait alors choisir le barème thermique. Il permet de limiter d'emblée l'adhérence du dépôt, mais aucune étude de ce genre n'a été menée puisque les techniques utilisées pour quantifier l'adhérence d'un dépôt sont peu nombreuses.

## 1.6. Influence des propriétés de surface sur l'adhérence d'un dépôt

D'après BOTT, des modifications de propriétés de surface peuvent potentiellement limiter ou retarder l'encrassement des surfaces [19]. En effet, plusieurs travaux dans la littérature décrivent l'influence de l'énergie de surface du matériau sur l'adsorption protéique. Par exemple, JANOCHA ET AL. observent une diminution de l'adsorption de l' $\alpha$ -lactalbumine avec l'augmentation de l'énergie de surface [78]. Cependant dans l'étude de ADDESSO ET AL., une vitesse similaire d'adsorption protéique ( $\alpha$  - lactalbumine,  $\beta$  - LG) pour des températures comprises entre 25 et 85 °C, est reportée pour des surfaces d'énergie variable [1]. Ainsi des auteurs ont tenté d'élaborer des surfaces anti-encrassantes. Certains ont essayé de modifier la charge de surface par bombardement d'ions [109, 12, 136, 20]. D'autres ont tenté de revêtir les surfaces d'un film de polymère ou d'une couche de verre. Les résultats sont controversés [5, 22, 166, 168, 130, 136, 85, 20, 154].

BRITTEN ET AL. mentionnent que différents revêtements fonctionnalisés sur les surfaces chaudes n'affectent pas la quantité déposée mais la force d'adhésion [22]. Concernant l'influence de l'énergie de surface sur la force d'adhésion, ils observent des forces d'adhésion faibles pour les protéines de lait et les phosphates sur des surfaces de faibles énergies. BORNHORST ET AL. constatent le même phénomène entre un dépôt de  $CaSO_4$  et différents matériaux [17]. Ils en déduisent que la composante polaire de la surface fonctionnalisée est le facteur principal influençant l'adhésion. De leur côté, YOON AND AL. ont montré le peu d'avantages du revêtement en Téflon<sup>®</sup>.

En conclusion, ces quelques travaux montrent que les propriétés de surface influent également sur l'adhésion et l'adhérence des dépôts laitiers. Il reste à définir leur rôle exact dans les interactions avec le dépôt.

## 1.7. Conclusion et positionnement du sujet

L'état des connaissances actuelles dans ce premier chapitre a révélé :

- Les enjeux socio-économiques de l'amélioration des procédures de transformation/nettoyage lors du traitement thermique de dérivés laitiers.
- Le mécanisme d'initiation et de croissance des dérivés laitiers/dépôts pendant les traitements thermiques. L'origine de la formation de ce dépôt est la dénaturation des protéines, elle dépend également des sels présents. Les entités encrassantes interagissent avec le substrat en fonction des propriétés de surface de ce dernier.
- En l'état actuel, il n'existe pas de capteur quantifiant l'adhérence ou le caractère collant d'un dépôt laitier sur un substrat. Les capteurs développés pour minimiser les encrassements laitiers ont pour seuls buts de détecter la formation de dépôts et/ou d'obtenir une image du facteur d'encrassement. De ce fait, cette thèse propose de tester la faisabilité du développement d'un capteur ultrasonore quantifiant l'adhérence.

Disposer d'une telle information serait plus qu'avantageux. On pourrait ainsi proposer d'emblée des traitements thermiques assurant la sécurité des aliments et limitant la difficulté de nettoyage des surfaces ce qui permettrait d'augmenter l'éco-efficience des procédés.

## L'adhésion : principales théories

## Sommaire

2.1	Généra	alités sur l'adhésion	<b>27</b>
	2.1.1	Adhésion, adhésivité, adhérence : définitions	27
	2.1.2	Historique	29
	2.1.3	Les secteurs concernés par la mesure d'adhésion	29
2.2	Les the	éories de l'adhésion	30
	2.2.1	La théorie de l'ancrage mécanique	32
	2.2.2	La théorie électrique	32
	2.2.3	La théorie de la diffusion et de l'inter-diffusion $\hfill\$	32
	2.2.4	La théorie thermodynamique	33
	2.2.5	La théorie chimique	35
2.3	Synthè	èse sur le phénomène d'adhésion	<b>35</b>

**L**<sup>ADHÉSION</sup> est une notion assez obscure. De nombreux chercheurs ont tenté d'expliquer ce phénomène. Ils ont proposé des théories d'adhésion pour décrire les interactions qui interviennent entre les matériaux. Avant d'aborder les principales théories de description de l'adhésion, quelques généralités sur l'adhésion et sur les secteurs d'activités concernés par le phénomène d'adhésion sont exposées.

## 2.1. Généralités sur l'adhésion

## 2.1.1. Adhésion, adhésivité, adhérence : définitions

En physique, il est d'usage de définir indépendamment les unes des autres les notions d'adhérence, d'adhésion et d'adhésivité et de leur donner des définitions quelque peu différentes.

2

L'adhésion est un « ensemble de phénomènes physico-chimiques qui se produisent quand on met en contact intime deux matériaux dans le but de créer une résistance mécanique à la séparation de l'assemblage ».

Si les matériaux sont identiques on parle parfois d'*autohésion*, au contraire si les matériaux sont différents on parle d'*hétérohésion* [108]. Notons que dans cette définition, les matériaux ne doivent pas être simultanément deux solides puisque l'un d'entre eux peut être sous forme liquide et déposé sur le substrat.

En physique, l'*adhérence* est définie comme la « force ou le travail nécessaire à la séparation de deux matériaux réunis par une surface commune ».

Quant à l'*adhésivité* elle est définie comme « l'aptitude à créer des forces d'interactions entre deux surfaces ».

Signalons que dans le langage commun, les mots adhésion, adhérence et adhésivité sont souvent confondus et utilisés à mauvais escient pour désigner une qualité de collage entre deux matériaux (solide/solide ou solide/liquide).

Ces définitions qui implicitement font référence à la séparation de surfaces nous confrontent aux termes d'*interface*, d'*interphase* et de *rupture* (adhésive ou cohésive).

Une *interface* sépare deux milieux A et B dont les propriétés physiques ou chimiques « de volume » sont différentes. On considère alors que l'interface se situe à la frontière entre les deux milieux. On parle d'*interphase* lorsque l'interface n'est pas uniquement localisée à la frontière entre les deux milieux mais quand elle forme un volume dans lequel les milieux A et B sont mêlés. Dans ce cas, on peut représenter l'interphase comme un milieu intermédiaire entre les deux milieux assemblés A et B. Elle peut éventuellement présenter des gradients de composition et de propriétés. Ces deux situations sont représentées sur la figure 2.1.



FIGURE 2.1.: Illustration d'une interface et d'une interphase.

Il est également important de discerner les différents types de rupture qui peuvent se produire lors de la séparation d'un assemblage. Ces différentes ruptures sont représentées sur la figure 2.2. Une rupture adhésive a lieu à l'interface entre deux milieux assemblés tandis que la rupture cohésive se manifeste dans l'un des deux milieux (ou dans l'adhésif dans le cas d'un assemblage de deux matériaux par l'intermédiaire d'un collage).

Notons que dans ce manuscrit, l'objectif est de développer un capteur qui puisse



FIGURE 2.2.: Illustration d'une rupture adhésive et cohésive entre deux milieux.

quantifier les interactions entre deux surfaces. Il s'agit donc de disposer d'une mesure qui délivre un indicateur capable de quantifier l'adhérence entre deux surfaces sans remonter à la notion de force ou travail nécessaire à la séparation de deux matériaux assemblés.

## 2.1.2. Historique

La recherche de milieux ayant un pouvoir collant est très ancienne. Il y a plus de 80 000 ans, l'homme de Néandertal avait déjà l'usage de la colle. Il employait de la résine de bouleau pour fixer une lame de silex sur un manche en bois [90]. De même, dans l'Egypte antique, on utilisait du bitume (adhésif naturel).

Depuis, les hommes n'ont cessé de rechercher de nouvelles substances adhésives plus performantes et d'améliorer les techniques de collage. La mise au point des premiers adhésifs synthétiques fut une avancée majeure. Après la seconde guerre mondiale, l'influence des conditions environnementales sur les phénomènes de collage (conditions de vieillissement et durée de vie des assemblages collés) commence à intéresser les esprits [8].

Peu à peu, les études se sont élargies à la compréhension des mécanismes d'adhésion et au rôle joué par les propriétés de surface. On peut citer en exemple les nombreux travaux sur les facultés d'adhésion du lézard gecko (capable de grimper verticalement sur une paroi) [96, 170]. L'adhésion n'est donc plus considérée comme une « technique » mais comme une « science ».

Ces approches intégrées adhésif/surface/interaction ont permis de proposer des modèles ou théories de description partielle du phénomène d'adhésion (exposées plus loin dans ce chapitre); Elles permettent aujourd'hui d'envisager la fonctionnalisation de surfaces.

## 2.1.3. Les secteurs concernés par la mesure d'adhésion

La maîtrise de l'adhésion est une préoccupation commune à de multiples domaines scientifiques et technologiques. Dans l'agroalimentaire, le phénomène d'adhésion est un frein à l'hygiène des équipements. De nombreux secteurs d'activités sont également confrontés à ce type de problèmes, notamment :

• L'aéronautique où les matériaux composites sont largement utilisés (fuselage ou ailes d'avion par exemple). La résistance mécanique à la rupture de ces assemblages composites est un enjeu sécuritaire récurrent.

- La biologie où l'adhésion cellulaire régit le développement embryonnaire (formation des tissus, organisation de connexions neuronales...) et la formation des cancers. L'adhésion cellulaire correspond à l'ensemble des mécanismes cellulaires et moléculaires mis en œuvre pour faire adhérer les cellules entre elles ou avec le milieu qui les entoure. L'étude de la perturbation de cette fonction lors de pathologies telles que le cancer est donc essentielle à la maîtrise de cette maladie.
- La médecine où le domaine des biomatériaux est en permanente évolution pour le développement de nouvelles prothèses. Le succès de l'intégration d'une prothèse est garanti par une bonne maitrise de l'adhésion cellulaire : les biomatériaux utilisés doivent d'une part, favoriser la colonisation des cellules sur la prothèse et d'autre part, être capables de limiter l'adhésion de biofilms bactériens.
- La chirurgie dentaire : les méthodes traditionnelles d'obturation des cavités dentaires par amalgame sont de plus en plus remplacées par des méthodes conservatrices des tissus dentaires qui utilisent des composites à base de résine. Une bonne maitrise de l'adhésion entre le substrat dentaire et le composite empêche l'infiltration bactérienne et assure ainsi la pérennité et l'aspect esthétique de la restauration.

Cette liste de domaines n'est pas exhaustive. De nombreux autres secteurs sont concernés comme le bâtiment/génie civil, l'électronique, la construction automobile/navale/ferroviaire...

## 2.2. Les théories de l'adhésion

De nombreuses interactions s'opèrent entre deux matériaux quand ils sont mis en contact. Ces interactions sont souvent spécifiques des matériaux en présence. Il est possible de relier l'amplitude de ces interactions à la nature des liaisons. De manière générale, on distingue deux types de liaisons :

- Les liaisons inter-atomiques qui sont dues aux interactions électromagnétiques entre électrons et conduisent à la formation de liaisons covalentes, ioniques et métalliques.
- Les liaisons intermoléculaires qui peuvent être de différents types.

La table 2.1 permet de donner les caractéristiques énergétiques de chaque liaison, ainsi que leur distance d'interaction. Il devient également possible de classer ces interactions en deux sous-catégories : on peut distinguer les interactions de faibles énergies de liaison interfaciale et les interactions de fortes énergies de liaison interfaciale. Les premières sont caractérisées par une énergie de liaison qui varie de 2 kJ/mol à 40 kJ/mol. Les secondes sont de l'ordre de 100 kJ/mol à 1000 kJ/mol.

Cette diversité d'interactions permet d'établir de nombreuses théories d'adhésion décrivant la nature des interactions s'établissant entre les matériaux. Ces théories issues de différents domaines d'application sont à la fois complémentaires et contradictoires [140]. Leur présentation très succincte dans le cas d'un substrat recouvert d'un revêtement quelconque fait l'objet de la partie suivante.

Type de liai- son	Nom des liaisons	Descriptif de la liaison	Énergie [kJ/mol]	Distance d'interac- tion
Inter- atomique	Métallique Covalente ionique	Mise en commun de tous les $e^-$ de valence 2 $e^-$ attirent à la fois les 2 noyaux (très directionnelle) Forces électrostatiques entre ions <0 et >0 (non directionnelle)	110 à 350 200 à 800 355 à 1050	$\begin{array}{c} 0, 1 \ \grave{a} \ 0, 3 \ nm \\ 0, 1 \ \grave{a} \ 0, 2 \ nm \\ 0, 1 \ \grave{a} \ 0, 2 \ nm \end{array}$
Inter- moléculaires (ou de Van der Waale)	Liaison hydro- gène Debye	Interatomique ou intermoléculaire. Liaison entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène (non seul) Entre une molécule possédant un moment dipolaire permanent et une molécule non roleire	10 à 40 2	$0, 25 \ge 0, 5 \text{ nm}$ $0, 4 \ge 0, 5 \text{ nm}$
(graph tan	Keesom London	Entre deux molécules possédant un dipôle permanent Entre molécules ne possédant pas de dipôle permanent	4 à 21 4 à 42	$\sim 0, 3 \text{ nm} \\ 0, 3 \text{ à } 0, 4 \text{ nm}$

TABLE 2.1.: Différents types de liaisons, énergies mises en jeu et distances d'interaction.

2.2. LES THÉORIES DE L'ADHÉSION

## 2.2.1. La théorie de l'ancrage mécanique

La théorie de l'ancrage mécanique, initiée par MACBAIN dès 1926 [103], est la plus ancienne des théories d'adhésion. Ce modèle considère que l'origine de l'adhésion provient d'un ancrage physique du polymère dans les aspérités présentes à la surface du substrat. Il en résulte un accrochage mécanique entre les deux surfaces.

Ce mécanisme n'est donc applicable que lorsqu'il existe un contact intime entre les deux matériaux et que le revêtement mouille bien la surface du substrat, il peut ainsi pénétrer dans les anfractuosités de surface. On parle alors d'interpénétration « macroscopique » entre les deux matériaux en contact. On peut citer en exemple la partie adhésive d'un post-it que l'on colle sur une surface. L'adhésif va pénétrer dans les aspérités ou pores de la surface avant de se rigidifier. En revanche, l'adhésion sur des surfaces parfaitement lisses suppose d'autres théories.

#### 2.2.2. La théorie électrique

Cette théorie a été introduite en 1948 par DERYAGUIN ET AL. [44]. À la surface des couches d'oxydes à caractère ionique, les hétérogénéités chimiques et les défauts de surface aboutissent à la formation de charges électrostatiques. C'est donc l'état de surface des matériaux qui contribue à la formation de charges électrostatiques. Ces dernières peuvent être soit attractives (les matériaux de part et d'autre de l'interface ont une charge électrique de signe opposé), soit répulsives (entre charges de même signe).

On peut donc, avec cette théorie, assimiler l'adhésion de deux surfaces à un condensateur plan. Une force de Coulomb décrit alors l'interaction entre les deux surfaces. Les travaux de BOIZIAU et LECAYON ont exposé de manière suffisamment précise le processus de formation de l'interface polymère/métal pour proposer une modélisation qualitative des mécanismes réactionnels, dans le cas notamment du polyacrylonytrile sur le nickel. Il convient cependant de remarquer que ces interactions électrostatiques ne peuvent jouer qu'un rôle mineur dans les forces globales d'adhésion. Dans de nombreux cas où l'adhérence est très forte, l'électrisation des surfaces n'a pas été mise en évidence de prime abord.

<u>Remarque</u> : lorsqu'une charge électrique se forme à l'interface entre deux solides mis en frottement, on parle de triboélectricité [148, 72, 133].

## 2.2.3. La théorie de la diffusion et de l'inter-diffusion

Introduite par VOYUTSKI en 1971 [160], cette théorie affirme que l'adhésion résulte de l'interdiffusion de molécules ou des chaines d'un des polymères dans l'autre. C'est par exemple le cas lors de la mise en contact de matériaux même nature comme le caoutchouc. L'interface entre les deux matériaux disparaît au profit d'une interphase, dont les propriétés physico-chimiques varient continûment, depuis les propriétés du premier matériau jusqu'à celles du second. La diffusion est régie par des paramètres thermodynamiques (compatibilité entre les deux matériaux polymères assemblés : lorsqu'au moins un monomère est soluble dans l'autre) et cinétiques (température...).

## 2.2.4. La théorie thermodynamique

Cette théorie, aussi appelée théorie du mouillage, a été initiée par SHARPE et SCHONHORN [138].

Elle permet d'expliquer le comportement d'un fluide déposé sur un solide et de s'intéresser à l'adhésion d'un fluide sur une surface solide. Le fluide étant par nature parfaitement déformable, l'ancrage mécanique ne peut exister. L'adhésion ne trouve alors ses origines qu'à l'échelle microscopique, par des forces de types Van der Waals.

Selon cette théorie, l'adhésion est attribuée aux forces intermoléculaires (liaisons de type Van der Waals) existant à l'interface. Ces liaisons intermoléculaires sont faibles et non dirigées. Elles ont un champ d'action de l'ordre des distances intermoléculaires. De ce fait, pour qu'elles s'établissent, il est nécessaire de créer un bon contact entre les deux surfaces : le revêtement doit parfaitement mouiller le substrat. L'apparition de cette théorie a entraîné de nombreuses modifications dans le milieu des adhésifs. Elle a mis en évidence l'importance de la structure et de la composition physico-chimique des surfaces des matériaux mis en contact. Parmi ces modifications, nous pouvons noter l'apparition de straitements de surface, des primaires d'adhésion et de la modification chimique des adhésifs qui ont pour but d'augmenter le nombre de sites actifs par rapport au substrat.

Pour illustrer ces propos, prenons l'exemple d'une goutte posée sur une surface solide. Nous nous intéressons à une goutte de faible dimension, dont le poids est négligeable devant les forces de tension de surface.

Les molécules qui constituent cette goutte subissent les forces attractives de Van der Waals. Lorsqu'une molécule se trouve au sein de la goutte, elle est entourée d'environ une douzaine d'autres molécules réparties de façon à peu près isotrope. La résultante des forces de Van der Waals est donc de moyenne nulle. Par contre, lorsqu'une molécule se trouve à la surface de la goutte, elle n'est plus entourée que par une demi douzaine de molécules situées à l'intérieur de la goutte. La résultante des forces de Van der Waals est dans ce cas, non nulle et dirigée vers le liquide.

Ce sont ces forces, agissant sur les molécules en surface de la goutte, qui lui confèrent une forme sphérique.

Lorsqu'une goutte est déposée sur une surface solide, des forces de Van der Waals apparaissent entre les constituants (atomes, molécules...) du solide et les molécules du fluide. Le solide étant indéformable, ce sont les molécules de fluide se déplaçant à l'interface fluide/solide qui, attirées par le solide, épousent sa forme. A l'échelle de la goutte, ces forces qui tendent à aplatir la goutte rentrent en compétition avec les forces agissant à l'interface liquide/« air » qui, elles, tendent à préserver une forme sphérique.

L'utilisation de ces forces est peu fréquente, on décrit plutôt ces phénomènes avec des grandeurs macroscopiques (énergie ou tension de surface). Le résultat de la compétition entre les deux phénomènes est représenté par l'angle que forme la goutte avec le solide.

La tension superficielle  $\gamma$  peut être décrite comme une « force macroscopique » (définie par unité de longueur) ou comme une énergie libre (définie par unité de surface). Elle est différente des forces de Van der Waals qui lui ont donné naissance, et se distingue de la grandeur physique « force » [77]. En effet, elle est tangente à l'interface (alors que les forces de Van der Waals sont normales) et la résultante n'est pas rigoureusement la somme de ces « forces ». L'angle de goutte ou angle de contact est l'angle que fait le plan tangent à l'interface de la goutte avec la surface du solide (figure 2.3). Ces grandeurs sont liées. Lorsqu'on dépose un liquide à la surface d'un solide, celui-ci tend à se répandre sur la surface. Appelons :

- $\gamma_{s/l}$  : la tension de surface à l'interface solide/liquide
- $\gamma_{l/a}$ : la tension de surface à l'interface liquide/air
- $\gamma_{s/a}$ : la tension de surface à l'interface solide/air

On peut distinguer, du point de vue macroscopique, deux cas de figure :



FIGURE 2.3.: Mesure de l'angle de goutte.

1. le mouillage total : le liquide va couvrir toute la surface du solide. Ce cas apparaît lorsque la somme des tensions de surface solide/liquide et liquide/« air » est inférieure à la tension de surface solide/air.

$$\gamma_{s/l} + \gamma_{l/a} < \gamma_{s/a} \tag{2.1}$$

2. le mouillage partiel : lorsque la relation 2.1 n'est pas respectée, nous ne sommes plus en situation de mouillage total, ici on observe une couverture partielle de la surface du solide. L'équilibre des forces est obtenu pour :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{s/a} - \gamma_{s/l}}{\gamma_{l/a}} \tag{2.2}$$

L'angle de contact est donc une grandeur assez éloignée, mais représentative, des forces de Van der Waals agissant entre les molécules des deux matériaux.

Du point de vue énergétique, ce phénomène d'interaction peut être représenté par une énergie d'adhésion. Elle est donnée par exemple par le modèle de Dupré qui consiste à la considérer comme la somme des énergies nécessaires à créer chacune des surfaces. Elle est alors définie par la relation suivante :

$$W_a = \gamma_{s/a} + \gamma_{l/a} - \gamma_{s/l} = \gamma_{l/a} (1 + \cos\theta) \tag{2.3}$$

La mesure de l'angle de contact d'un liquide sur un solide permet donc d'évaluer l'énergie d'adhésion. La théorie thermodynamique, également dite de mouillage est basée sur l'exploitation de ces tensions de surface (figure 2.3).

## 2.2.5. La théorie chimique

La théorie chimique proposée par BUCHAN ET AL. est la plus connue de toutes les théories de l'adhésion [23]. Ce processus a été mis en évidence dans le cas de l'adhésion du caoutchouc sur le laiton. En effet, le caoutchouc se lie au cuivre par l'intermédiaire de l'agent de vulcanisation (le soufre) en formant un pont sulfure. L'adhésion résulte ici de la formation de liaisons chimiques iono-covalentes <sup>1</sup> qui font partie des plus fortes liaisons intermoléculaires (jusqu'à 1000 kJ/mol). Elles assurent aux assemblages collés une résistance à la rupture importante et une meilleure durabilité, contrairement aux liaisons type Van der Waals. La distance d'interaction entre atomes (de 0, 15 nm à 0, 24 nm) impose ainsi un contact intime entre les deux matériaux et donc un bon mouillage. De nombreuses études montrent que l'adhésion entre deux matériaux est largement favorisée par l'absence d'impuretés à la surface des substrat (les souillures peuvent bloquer l'action des espèces susceptibles d'établir des liaisons fortes) [89].

La théorie de la liaison chimique est malgré tout considérée comme une justification majeure de l'adhésion, particulièrement dans le cas des systèmes polymère/métal ou oxyde métallique. Les interactions acide-base sont un cas particulier de la théorie chimique d'adhésion.

## 2.3. Synthèse sur le phénomène d'adhésion

La compréhension de l'adhésion concerne plusieurs domaines (peintures et revêtements, matériaux composites, contact liquide/liquide et liquide/solide, bioadhésion...). De nombreux chercheurs ont tenté d'expliquer ce phénomène et plusieurs approches permettent la description de l'adhésion.

On retiendra que l'adhésion d'un revêtement sur substrat est assurée par des forces de liaison entre deux matériaux le long de l'interface ou l'interphase, et dans certains cas, par l'ancrage mécanique assuré par la rugosité de l'interface. Les différentes théories exposées décrivent des phénomènes et des grandeurs qui s'étendent de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. L'adhésion est fortement tributaire, entre autres paramètres, de la préparation de surface du substrat (nature chimique, charge, topographie), de la composition physicochimique du matériau (solide ou liquide) et des propriétés de mouillabilité lors de l'interaction fluide/substrat.

Les approches sont donc multidisciplinaires, nous verrons dans le chapitre suivant qu'elles sont également multi-échelles et multi-techniques.

<sup>1.</sup> On parle de liaison iono-covalente lorsqu'une liaison intervient entre deux atomes différents.

## Etat de l'art des techniques de caractérisation et de quantification de l'adhésion

#### Sommaire

3.1	Les techniques mécaniques		
	3.1.1	Les tests d'adhésion utilisés pour évaluer le collage de structures massives	38
	3.1.2	Tests d'adhésion d'un revêtement sur une surface $\ . \ . \ . \ .$	40
	3.1.3	Les tests d'adhésion utilisés en biologie	45
3.2	Les tec	hniques ondulatoires	<b>49</b>
	3.2.1	Les techniques optiques	49
	3.2.2	Les techniques $\mathit{ultrasonores}$ de suivi et quantification de l'adhésion	52
3.3	Synthè	se sur les techniques généralistes de caractérisation de l'adhésion	<b>57</b>

Es théories de description du phénomène d'adhésion, exposées dans le chapitre précédant, sont nombreuses et traitent souvent l'adhésion selon un angle de vue unique. Il est, dans la pratique, très difficile d'appliquer ces concepts qui reposent sur des considérations à l'échelle moléculaire/microscopique pour prédire l'adhérence d'un macro-dépôt (quelques cm<sup>2</sup>) sur un substrat.

Bien souvent, il est nécessaire de caractériser qualitativement ou quantitativement et de façon expérimentale l'adhérence. La méthode de caractérisation de l'adhérence doit être adaptée en fonction des matériaux en présence. Ainsi on trouve un nombre conséquent de techniques de caractérisation de l'adhérence (plus de 200! [158]). Ces techniques expérimentales (appelées par abus de langage, techniques de caractérisation de l'adhésion) sont basées sur des mesures à différentes échelles (de nanoscopique à macroscopique). Il est possible de distinguer trois grandes catégories de techniques (mécaniques, optiques, ultrasonores) selon la nature physique des phénomènes mis en œuvre pour obtenir cette caractérisation de l'adhérence.

Nous allons donc présenter succinctement les différentes méthodes sous cette classification. Pour un aperçu plus complet des tests d'adhérences existants, le lecteur se reportera aux travaux de Benayoun et al. [11] ansi que Darque-Ceretti et al. [40].

## 3.1. Les techniques mécaniques

Actuellement, les techniques mécaniques représentent une part importante des tests d'adhésion utilisés pour caractériser l'adhérence ou le caractère collant d'un film. Dans les tests d'adhésion mécaniques, on distingue les techniques développées ayant pour finalité :

- La caractérisation des collages de structures massives.
- La caractérisation de l'adhérence de revêtements de surface ou de films adhésifs.
- La détermination de la force d'arrachement nécessaire pour séparer une population (cellule ou film biologique) d'un substrat.

## 3.1.1. Les tests d'adhésion utilisés pour évaluer le collage de structures massives

Ces tests imposent d'exercer des forces sur les matériaux jusqu'à provoquer la séparation de l'assemblage. Les tests se différencient les uns des autres en fonction des contraintes appliquées à l'assemblage pour le dissocier. Pour faire varier les contraintes, on immobilise l'assemblage par différents dispositifs et on applique localement des forces dans différentes directions par rapport au plan de l'interface de collage.

On distingue notamment les tests de clivage, de traction, de cisaillement et de pelage, représentés sur la figure 3.1.



FIGURE 3.1.: Schémas de principe des principaux tests mécanique d'adhésion.

En fonction de la rigidité des matériaux à séparer, l'application de contraintes provoque différents modes de rupture et d'orientation du plan de fracture par rapport au plan de l'interface de collage initial.

## 3.1.1.1. La traction normale à l'interface ou pull off test

Lors d'un essai de traction mécanique, on applique une force de traction perpendiculairement à la surface du substrat. On mesure ensuite la force nécessaire à l'arrachement de deux substrats assemblés, ce qui suppose la rigidité des deux matériaux.

Cette méthode est généralement employée pour évaluer l'adhésion de deux matériaux lorsque leurs modules élastiques sont élevés (typiquement de l'ordre de 1 à 3 GPa) [38].

Il existe des normes pour ce type de tests (AFNOR T 76-107 (ISO 4587) et ISO 6922-1987).

#### 3.1.1.2. Le cisaillement

Initialement formulée par CHOW ET AL. [35], cette méthode consiste à exercer des forces parallèles à l'interface d'un assemblage (figure 3.1 et figure 3.2). Le test de cisaillement peut être longitudinal ou transversal. Ces test sont classiquement appliqués et de nombreuses normes existent (ISO 4587-1995, ASTM D 1002-94, AFNOR T 76-107...).



FIGURE 3.2.: Schémas de principe des tests de cisaillement longitudinal et transversal.

#### 3.1.1.3. Le clivage

Lors d'une technique de clivage, on exerce une contrainte mécanique à l'une des extrémités de l'interface entre deux matériaux. Pour ce faire, généralement, on utilise un « coin » qui est inséré au niveau de l'extrémité de l'interface. Cette technique, basée sur les principes de la rupture linéaire et élastique, permet de calculer le taux critique de restitution d'énergie par la mesure de la longueur de la fissure à l'interface provoquée par le clivage [79].

Le modèle de KANNINEN [86] permet de calculer l'énergie nécessaire à la séparation des matériaux. Il détermine la qualité de l'interface entre deux matériaux mais la contrainte appliquée n'est pas répartie uniformément à l'interface et la longueur de la fissure est difficilement évaluable. L'interprétation de cette mesure est donc délicate. Il existe aussi des normes, ASTM D 3762-79/83, AFNOR T 76-114, ISO 15107-1998, ISO 10354-1992.

L'ensemble des techniques présentées dans cette partie constituent la catégorie dite de « tests de rupture ». Il s'agit pour ces tests d'une approche à l'échelle macroscopique. Ces techniques sont nombreuses, car en fonction de la situation d'adhésion, un test est utilisé et/ou développé. Les caractéristiques liées à l'adhésion mesurées sont souvent différentes



FIGURE 3.3.: Schéma de principe de la technique de clivage [79].

d'un test à l'autre, il est donc très difficile de comparer les mesures. C'est pourquoi une mesure absolue de l'adhérence n'est pas réalisable.

## 3.1.2. Tests d'adhésion d'un revêtement sur une surface

## 3.1.2.1. Le pelage

Introduite par SPIES [144], cette technique consiste à appliquer une force de traction à l'extrémité de l'assemblage de deux matériaux à tester (généralement une couche mince sur un substrat). Elle impose impérativement qu'au moins un des deux matériaux constituant l'assemblage soit souple. Lors d'un tel test, les contraintes sont localisées au niveau du « pli » (encore appelé front de fissure). Elles sont créées par la force de traction appliquée à l'extrémité et provoquent le pelage du matériau rigide. Le ruban adhésif illustre bien ce test : lorsqu'il est collé sur une surface plane et qu'on tire une de ces extrémités, on entraîne un décollement.

On peut distinguer différentes méthodes de pelage :

- 1. Le pelage libre ou en L (figure 3.4 (a)),
- 2. Le pelage assisté autour d'un mandrin ou galet (figure 3.4 (b)).

Pour chacun de ces test de pelage, il existe des normes associées, ISO 8510-1990 (pelage en L) et ISO 4578-1997 (pelage à galets).

Le test de pelage permet d'obtenir une énergie de pelage qui est fonction de la vitesse, de l'angle de pelage et de la géométrie des matériaux. Le test de pelage est donc une mesure non absolue de l'adhérence de deux matériaux.

## 3.1.2.2. Le scratch test

Cette technique, introduite par MEYER en 1908, consiste à rayer mécaniquement la surface d'un revêtement afin de quantifier sa tenue sur le substrat [105]. Le dispositif de mesure est constitué d'une partie mobile qui a pour fonction de pénétrer le revêtement (généralement une pointe en diamant appelée pénétrateur). Le pénétrateur est mis sous contrainte et se translate parallèlement à la surface du revêtement (figure 3.5). La déformation engendrée



FIGURE 3.4.: Schéma de principe de la technique de pelage suivant la méthode de pelage libre (a) suivant la méthode de pelage assistée par mandrin (b) [21].

par la partie mobile produit une défaillance (rayure) à la surface du revêtement. Cette rayure peut apparaitre à l'interface revêtement/substrat (on parle alors de défaillance adhésive), mais elle peut aussi apparaitre dans le revêtement (on parle alors de défaillance cohésive) [122].



FIGURE 3.5.: Schéma de principe du scratch test [134].

Ces techniques sont couramment utilisées dans les industries développant des revêtements de surfaces spécifiques et des résines. Ainsi plusieurs méthodes ont été standardisées par des normes. On peut citer notamment la norme NF EN 1071-3 de l'AFNOR qui décrit la démarche de détermination de l'adhérence des revêtements céramiques [2]. De nombreux dispositifs industriels ont été développés pour la mesure de revêtements (peinture, vernis, plastique...) et indiquent la force nécessaire à l'arrachement du revêtement [51].

## 3.1.2.3. La technique d'indentation

Introduite par RITTER ET AL. [125], le délaminage<sup>1</sup> d'un revêtement est obtenu par pénétration normale d'un microlevier. Plus précisément, le microlevier produit une contrainte de compression radiale dans le revêtement qui peut conduire à la séparation du revêtement (figure 3.6). Dans la plupart des cas, le microlevier provoque uniquement des déformations plastiques dans le revêtement [101]. Parfois, ces déformations peuvent atteindre le substrat [48], ce qui limite l'utilisation de cette technique.



FIGURE 3.6.: Schéma de principe de la technique d'indentation [163].

Cette technique a été élargie à la caractérisation de l'adhérence de revêtements sur substrats fragiles voire poreux [163]. Les méthodes d'indentation peuvent convenir pour la mesure de revêtements solides présentant une faible adhésion avec le substrat. Néanmoins elles ne sont pas appropriées à la mesure de l'adhérence d'un film sur un substrat.

## 3.1.2.4. Le « test de cloquage » ou gonflement ou « blister test »

Cette technique est souvent utilisée pour mesurer les propriétés mécaniques des films fluides ou des revêtements souples sur un substrat. Elle fut introduite par DANNENBERG [39] puis développée sous différentes formes [83, 82].

Un trou est percé (ou chimiquement gravé) dans le substrat jusqu'à l'interface entre le substrat et le revêtement à caractériser. Deux variantes majeures se distinguent selon la manière d'exercer la force qui provoque la déformation du revêtement :

- 1. Pression exercée par un fluide : un liquide ou un gaz est injecté dans le trou formé sous le revêtement (coating).
- 2. Pression exercée par un solide : une tige est introduite dans le trou formé sous le revêtement.

La pression ou la force exercée sur le pilier pour soulever le revêtement et créer une protubérance est utilisée pour quantifier son adhérence sur le substrat (figure 3.7). Comparé à la technique de pelage, le blister test permet la réalisation de mesures très

<sup>1.</sup> Propriété d'un film mince qui tend à se cisailler longitudinalement dans son épaisseur, on parle également de pelage dans certains domaines.



FIGURE 3.7.: Schéma de principe du blister test. (a) déformation du revêtement obtenue par mise sous pression (b) déformation du revêtement obtenue par introduction d'une tige [145].

locales et, théoriquement, la génération de faibles déformations du revêtement. Il rend donc possible la caractérisation des interactions faibles. Il faut noter que la mesure simultanée de la hauteur ainsi que de la pression exercée nécessite des appareils sophistiqués.

## 3.1.2.5. Mesure de pégosité par le test de Polyken (« probe-tack test »)

Cette technique a été initialement proposée par WETZEL pour mesurer le degré d'adhésivité des films adhésifs et des ciments mais n'était pas disponible commercialement [162]. Depuis, ce test a été normalisé par l'ASTM<sup>2</sup> pour la mesure d'adhésivité des ciments. Plus tard, HAMMOND et KENDALL ont développé la technique en une version plus simple, plus connue sous l'appellation test de Polyken (Polyken probe-tack tester) [68, 87]. La pégosité (ou tack) est le caractère collant (poisseux) d'un matériau. L'ASTM en donne la définition suivante : « un matériau est collant s'il faut appliquer une force appréciable pour s'en détacher, même juste après sa mise en contact ».

Un poinçon est mis en contact avec le film d'adhésif qui est déposé sur un substrat. Le poinçon est maintenu en contact avec l'adhésif pendant un temps donné à une pression constante. Il est ensuite décollé du film à vitesse constante et la force agissant sur ce poinçon est enregistrée en fonction de son déplacement. Le schéma de cette expérience est donné sur la figure 3.8. Plusieurs géométries de poinçon sont utilisées, la plus rencontrée dans le monde académique est la sonde hémisphérique. Dans les industries des adhésifs, le choix se porte plutôt sur des sondes à géométrie plane.

La courbe de traction typique obtenue lors d'une expérimentation (avec vitesse de traction maintenue constante) est présentée sur la figure 3.9. Sur cette figure, on peut également observer la déformation du film adhésif sous l'action de la force exercée pour décoller le poinçon du substrat.

La contrainte mesurée passe d'abord par un maximum puis diminue fortement en formant un plateau pour atteindre une contrainte nulle (lorsque la sonde de traction se sépare du film adhésif). GAY ET AL. ont proposé une théorie qui décrit ces différents mécanismes [57].

<sup>2.</sup> American Society for Testing and Materials.

CHAPITRE 3. ETAT DE L'ART DES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION ET DE QUANTIFICATION DE L'ADHÉSION



FIGURE 3.8.: Courbe de traction typique (force en fonction du déplacement) lors d'un test de probe-tack, avec l'état correspondant du film adhésif (image provenant de Wikimedia Commons).



FIGURE 3.9.: Courbe typique d'un mesure de « probe tack test » ou test de Polyken [57].

La contrainte maximale mesurée est une grandeur qui permet de connaître le poids que pourra supporter le film adhésif. L'intégrale de la courbe représente le travail dissipé au cours de l'expérience. Elle donne une mesure de l'adhérence au sens physique du terme. Comme l'ont montré CRETON ET LAKROUT en 1999, le mécanisme de cavitation dans le film est directement lié à la réponse en force [38]. Des bulles apparaissent et grossissent pendant la première phase. Elles s'étirent ensuite verticalement le long du plateau de contrainte. L'adhésif s'étire et provoque une dissipation d'énergie. Par conséquent, pour que la mesure de l'adhérence par le test de Polyken donne une image représentative des interactions film/substrat, le film doit avoir un très faible module d'elasticité ( $\leq 0, 1$  MPa) et son caractère visqueux ou collant doit être avéré.

Dans cette partie, nous avons décrit les méthodes utilisées pour tester l'adhérence de films déposés sur un substrat massif. Nous constatons de nouveau, qu'à chaque situation d'adhésion correspond son test et que les conclusions apportées pour chacun de ces tests peuvent être difficilement comparables. Elles sont de plus très difficiles à interpréter quantitativement et ne permettent pas une mesure précise de l'adhésion. Enfin ces techniques sont destructives.

Notre sujet d'étude qui consiste à développer une méthode de mesure de l'adhérence d'un dépôt laitier sur substrat peut difficilement utiliser cette catégorie de tests mécaniques.

C'est pourquoi, nous nous sommes penchés vers une autre catégorie de techniques dont l'approche est également mécanique. Ce sont des techniques essentiellement utilisées dans le domaine de la biologie. En effet, notre sujet d'étude est plus proche de la situation d'un film biologique adhérant sur substrat que du collage de matériaux massifs. Ces méthodes s'intéressent davantage à la quantification du degré d'adhésion lors de la colonisation d'un substrat par une population discrète ou non. Elles consistent, pour la plupart, à évaluer la force d'arrachement d'une population de son substrat.

## 3.1.3. Les tests d'adhésion utilisés en biologie

L'adhésion cellulaire est étudiée depuis de nombreuses années en raison de son rôle prépondérant dans la formation et le fonctionnement des tissus. Pour caractériser cette adhésion, on peut quantifier la force minimale nécessaire au détachement cellulaire. Les méthodes de détachement cellulaire se différencient principalement par le mode d'application d'une force sur la/les cellule(s). Il est possible de scinder l'ensemble des méthodes en deux catégories :

- Les méthodes dites globales : méthodes pour lesquelles une contrainte est appliquée à un ensemble de cellules ou tissu cellulaire.
- Les méthodes dites de micromanipulation : la contrainte est appliquée à une seule cellule.

### 3.1.3.1. Mesures globales

Les mesures globales s'intéressent à un ensemble de cellules. On applique une contrainte mécanique globale. Un traitement statistique du taux de détachement cellulaire ou d'une autre grandeur permet ensuite d'obtenir les informations sur la qualité d'adhésion dans des conditions expérimentales données.

**3.1.3.1.1. Méthodes hydrodynamiques** Le principe commun à l'ensemble de ces méthodes est d'utiliser un fluide en mouvement pour appliquer une force sur un ensemble de cellules. Ce type de méthode permet d'étudier l'adhésion dans des conditions proches de conditions physiologiques car le fluide peut reproduire une situation d'écoulement existante in vivo.

Trois techniques ont été développées. Pour chacune il est possible de relier le taux de détachement cellulaire à la contrainte imposée aux cellules. Le nombre de cellules encore présentes après le passage du flux est alors utilisé comme une mesure indirecte de la force d'adhésion. Les techniques sont les suivantes :

• Chambre à flux laminaire, dans laquelle un flux laminaire <sup>3</sup> dont l'écoulement est contrôlé arrache les cellules adhérées sur une surface (figure 3.10) [18, 153]. Il est possible de corréler le taux de détachement à une contrainte appliquée par le fluide dès lors que l'écoulement reste laminaire.



FIGURE 3.10.: Chambre à flux laminaire [36].

• Chambre à flux radial, dans laquelle une contrainte transversale est générée par éjection de fluide au centre de deux disques parallèles (figure 3.11). La contrainte diminuant lorsque la cellule se trouve à distance de l'axe du dispositif, il est possible dans cette configuration d'obtenir un gradient de contraintes au sein d'une même expérience. Il est alors envisageable de déterminer un seuil de contrainte nécessaire au détachement [107].



FIGURE 3.11.: Chambre à flux radial [107].

• Dispositif à disque tournant, au sein duquel la mise en rotation d'un disque circulaire

<sup>3.</sup> Un fluide qui s'écoule et dont ses couches constituantes glissent les unes sur les autres.
applique des forces qui varient linéairement avec la distance radiale et impose ainsi des forces sur les cellules qui ont adhéré à la surface du disque [56].

Pour ces trois méthodes hydrodynamiques, il est possible de relier un taux de détachement au seuil de contrainte imposée. L'évaluation de la force d'adhésion est alors déduite du seuil de contrainte.

<u>Remarque</u> : Dans ces deux premières techniques, le processus de détachement se fait progressivement, les cellules soumises au flux se déforment et sont engagées dans un processus de pelage. La force de détachement mesurée est donc fonction de la déformabilité cellulaire.

Dans le paragraphe suivant, nous nous intéresserons aux méthodes de caractérisation de l'adhésion cellulaire, dite de micromanipulation. La contrainte est appliquée à une cellule unique. Les techniques diffèrent par le mode d'application de cette contrainte.

## 3.1.3.2. Méthodes par micromanipulation



FIGURE 3.12.: Technique de micromanipulation par micropipette [107].

**3.1.3.2.1.** Mesure par technique « micropipette » Une micropipette permet d'exercer une contrainte sur la cellule. Le principe consiste à la relier à un système permettant d'imposer une aspiration provoquée par une dépression contrôlée. Une fois la micropipette positionnée et la pression appliquée, les déplacements de la pipette sont enregistrés par capteurs piézo-électriques sous l'objectif d'un microscope (figure 3.12). Dans certaines conditions expérimentales, la force appliquée est le produit de la section de la micropipette et de la pression d'aspiration. La résolution de cette technique est de quelques pN pour des mesures allant jusqu'à la centaine de nN.

Cette technique est précise, simple à mettre en œuvre, elle est donc utilisée dans de nombreuses configurations. Cependant, l'aspiration a tendance à déformer la cellule ce qui peut avoir des conséquences sur la force mesurée. **3.1.3.2.2.** Mesure par microscopie à force atomique (AFM) Cette technique s'est révélée être un instrument adapté à la mesure de la qualité d'adhésion d'une cellule sur un substrat [131]. La microscopie à force atomique repose sur un micro-levier équipé d'une pointe. Cette dernière est positionnée au dessus de l'échantillon. Elle descend progressivement jusqu'à atteindre l'endroit où les forces attractives et répulsives apparaissent. Le principe consiste à utiliser le microlevier comme outil de micromanipulation, capable d'exercer une force latérale sur une cellule jusqu'à ce qu'elle soit arrachée de sa surface. La déflexion du microlevier permet de connaître la force appliquée sur la cellule. Celle-ci est mesurée à partir de la déflection d'un faisceau laser. On obtient le module de la force nécessaire à l'arrachement par la relation dérivée de la loi de Hooke suivante :

$$F = k \cdot \delta \tag{3.1}$$

Avec  $\delta$  : la déflexion du microlevier, F : la force et k : la constante de rappel du micro-levier.



## FIGURE 3.13.: Illustration des 3 manières de mesure des interactions par technique AFM [102].

Grâce à l'AFM, il est possible d'observer la topographie de la ou les cellule(s) en appliquant une force minimale sur le micro-levier. Il est également envisageable de mesurer les interactions entre la pointe et la surface en approchant la pointe de façon répétitive vers la surface. La mesure des forces d'interactions avec un AFM s'effectue selon trois manières (figure 3.13), on peut :

- (A) Mesurer la force entre la pointe et la cellule qui est fixée sur la surface du substrat.
- (B) Visualiser les interactions entre une cellule qui est attachée à la pointe et la surface du substrat.
- (C) Appliquer une force latérale à la cellule afin de mesurer la force d'adhésion de la cellule sur le substrat.

Les pointes de l'AFM peuvent être également modifiées ou fonctionnalisées afin d'observer des interactions spécifiques [169]. Une seconde approche mesure l'adhérence entre une cellule attachée à la pointe et la surface d'un substrat ou d'une autre cellule. Des difficultés peuvent apparaître pour attacher une cellule sur la pointe si la cellule est de très faible dimension.

La troisième méthode consiste à appliquer une force latérale de cisaillement à la cellule jusqu'à ce que celle-ci se détache de son substrat. Elle a l'avantage de pouvoir mesurer la force de cisaillement en visualisant simultanément le processus de détachement.

La sensibilité de l'AFM est grande, la résolution obtenue pour une mesure de forces est de l'ordre du picoNewton.

Notre problématique visant à caractériser le pouvoir collant d'un dépôt laitier semblant assez proche de la caractérisation de l'adhésion d'un film biologique, nous nous sommes penchés vers les méthodes plus particulièrement adaptées pour ce type de caractérisation.

Certaines méthodes semblent adaptées à notre situation telles que les méthodes hydrodynamiques ou l'AFM, cependant il n'est pas envisageable d'utiliser ce type de méthodes in situ, pour un contrôle en ligne des propriétés du dépôt laitier.

Il avait été vu précédemment que dans le domaine des collages, de nombreux tests de caractérisation de l'adhérence existaient afin de répondre aux particularités de chaque situation. On peut constater la même chose en biologie. Les tests sont nombreux et difficilement comparables entre eux. Les résultats obtenus sont très dépendants de la méthode utilisée. Une mesure absolue de l'adhésion cellulaire est difficilement envisageable.

La caractérisation du pouvoir collant d'un dépôt laitier étant une nouvelle situation d'adhérence avec ses propres particularités, il est nécessaire de développer un nouvel outil de caractérisation. La solution technique a ensuite été cherchée vers les techniques de contrôle non destructives basées sur l'utilisation des ondes. Ce sont des techniques très exploitées dans le domaine de l'évaluation de la qualité de structures collées. Parmi les différentes techniques ondulatoires, on peut trouver les ondes électromagnétiques et plus particulièrement les techniques optiques et les techniques ultrasonores.

## 3.2. Les techniques ondulatoires

Sous l'adjectif ondulatoire se côtoient des ondes dont les natures physiques peuvent être très différentes.

C'est le cas, en effet, des ondes optiques et des ondes ultrasonores. L'onde optique est par nature une onde électromagnétique et l'onde ultrasonore une onde mécanique. Les techniques optiques et ultrasonores seront distinguées dans la suite de ce chapitre.

## 3.2.1. Les techniques optiques

Cette sous-section présente de manière succincte des méthodes optiques dédiées à l'étude de l'adhésion, plus précisément au suivi du processus d'adhésion d'une couche viscoélastique sur un substrat. Certaines de ces techniques peuvent être couplées avec d'autres méthodes telles que l'AFM.

# 3.2.1.1. Microscope par reflexion totale interne et microscope de fluorescence par réflexion totale interne

Ces microscopes sont respectivement nommés sous l'acronyme TIRM pour Total Internal Reflection Microscopy et TIRFM pour Total Internal Reflection Fluorescence Microscope.

- Le TIRM est utilisé dans le but de mesurer la distance de séparation entre une surface plane et une particule colloïdale. Cette technique est capable de mesurer des forces d'un ordre de grandeur compris entre  $10^{-14}$  N et  $10^{-11}$  N. Cependant elle est limitée à la mesure sur des petites particules sphériques dont l'indice optique de réfraction est élevé. Pour cette dernière raison elle n'est pas adaptée à l'étude de l'adhésion de cellules [121], ou de dépôts laitiers. Pour observer l'adhésion cellulaire, il est nécessaire d'utiliser le TIRFM.
- Le TIRFM est basé sur le même principe que la méthode précédente, mais utilise la fluorescence. Pour l'étude de cellules qui ne sont pas intrinsèquement fluophorescentes, il est nécessaire d'ajouter des fluophores aux cellules, ce qui a pour conséquence de stopper la croissance de celles-ci [24]. Le TIRFM permet d'étudier avec une très grande résolution la morphologie ou les évènements intervenant à la membrane plasmique de cellules vivantes comme l'adhésion cellulaire.

## 3.2.1.2. Spectroscopie par guide d'onde

Cette méthode est connue sous l'acronyme OWLS pour Optical Waveguide Lightmode Spectroscopy.

Le cœur de l'équipement OWLS, est une lame de guide d'onde. Cette lame est constituée d'un film d'indice de réfraction élevé qui est déposé sur un substrat de verre, dans lequel un réseau de diffraction a été gravé (figure 3.14).

Ce dispositif permet la mesure in situ de l'adsorption des molécules à des échelles d'épaisseurs nanométriques en déterminant leur épaisseur, leur indice de réfraction ainsi que la quantité de molécules adsorbées sur la surface. La technique OWLS permet d'étudier, sans marquage, en dynamique, des processus de surface au niveau moléculaire [159].

Cette méthode est basée sur la mesure du couplage d'une lumière laser polarisée linéairement dans le guide. Le couplage est un phénomène de résonance qui a lieu à un angle de résonance donné, dépendant de l'indice de réfraction du milieu couvrant la surface du guide d'onde. La méthode consiste à mesurer de manière précise cet angle de résonance.

## 3.2.1.3. La résonance plasmonique de surface (SPR)

Cette technique repose sur le principe physique de la résonance plasmonique de surface (figure 3.15). L'élément sensible du capteur est déposé sur une surface métallique <sup>4</sup> d'un substrat solide en verre fixé à la base d'un prisme (configuration de Kretschmann). Il

<sup>4.</sup> Couche fine d'or ou d'argent qui a la particularité d'être riche en électron libre.



FIGURE 3.14.: Illustration de la technique OWLS [102].



FIGURE 3.15.: Schéma de principe de la technique de résonance plasmonique de surface [62].

s'agit d'étudier l'interaction de l'onde évanescente (générée lorsque l'incidence se fait au-delà de l'incidence critique) avec le métal, et notamment la mise en résonance des électrons libres par les photons du faisceau incident, *c'est ce phénomène que l'on nomme résonance plasmonique de surface*. Ce phénomène de résonance est observé à l'aide de photodiodes qui captent le faisceau réfléchi. La résonance se caractérise par une chute d'intensité du courant provoquée par ces photodiodes.

La résonance plasmonique se produit pour un certain angle d'incidence du faisceau monochromatique. Cet angle varie selon l'indice de réfraction du milieu présent avec le champ évanescent. Lorsque des cellules sont présentes sur la surface de la couche de métal au niveau du champ évanescent, l'indice de réfraction dans cette zone change. Ce principe est utilisé pour déterminer les paramètres relatif à la formation de liaisons entre un ligand et un récepteur [62]. La présentation des techniques optiques n'est pas exhaustive, on pourrait également citer la microscopie confoncale laser [124] ou d'autres techniques utilisant la spectroscopie non linéaire [142].

Les techniques optiques sont très utilisées en biologie pour étudier l'adhésion cellulaire, mais ne sont pas adaptées à la mesure du suivi de l'encrassement. En effet, elles nécessitent un accès direct à l'échantillon à analyser où la transparence du substrat sur lequel s'est développé le dépôt. De plus ce sont davantage des techniques dites de laboratoire, difficilement transposable à une étude in situ.

Pour développer un nouveau capteur qui pourrait quantifier l'adhérence ou le caractère collant d'un dépôt laitier, notre étude s'est tournée vers les techniques de contrôle non destructives. Elles sont basées sur l'utilisation des ondes ultrasonores. Ce sont des techniques très exploitées dans le domaine de l'évaluation de la qualité de structures collées. Parmi les différentes techniques ondulatoires (ultrasons, infrarouges, ondes électromagnétiques...), les méthodes ultrasonores semblent être les seules approches possibles pour l'inspection de l'adhérence. En effet, du point de vue physique, l'adhérence est un comportement mécanique des interfaces. Seule une onde mécanique semble pouvoir interagir pour apporter des informations relatives à la qualité d'une interface.

## 3.2.2. Les techniques ultrasonores de suivi et quantification de l'adhésion

## 3.2.2.1. Intérêts de l'emploi des ondes ultrasonores

Les ondes ultrasonores sont utilisées dans l'industrie pour réaliser un contrôle non destructif et notamment pour étudier les structures à joints collés. Les ultrasons sont des ondes acoustiques de même nature que les sons. Ils ont la particularité d'être inaudibles pour l'homme en raison de leurs fréquences élevées supérieures à environ 20 kHz. Les ultrasons permettent de caractériser mécaniquement des milieux aussi bien solides que fluides. Ils détectent un défaut dans une structure opaque aux ondes lumineuses et déterminent les dimensions et la nature d'un défaut. Ils effectuent également le suivi dynamique d'un échantillon de manière non destructive.

Il existe plusieurs types de défauts de collage : mauvaise adhésion, mauvaise cohésion, porosité, fissures, bulles d'air aux interfaces, décollement. Ces défauts affectent de façon différente la signature  $^5$  acoustique du matériau.

Plusieurs types d'ondes ultrasonores existent et seront exposées en détail dans le chapitre 5. Ces différents types d'onde donnent lieu à différentes techniques ultrasonores.

## 3.2.2.2. Technique par vibrations soniques

Les méthodes de vibrations soniques sont des techniques de contrôle non destructif. Elles permettent d'évaluer la raideur d'une structure grâce à un impact. Lorsqu'un marteau impacte une structure saine ou défectueuse, la réponse acoustique n'est pas la même. Il est possible par ce dispositif de détecter un défaut cohésif ou un décollement. Néanmoins

<sup>5.</sup> Lorsqu'une onde acoustique se propage dans un milieu, une partie de l'onde va s'y réfléchir. C'est cette onde réfléchie que l'on définie par signature acoustique.

la localisation du défaut reste difficile, seuls les vides ou fissures de taille importante sont détectables. De plus la géometrie du défaut est inconnue. Cette méthode a l'avantage de ne pas nécessiter de couplant mais elle est insensible à la qualité d'interface [30, 31]. Elle permet de discerner différentes situations d'adhésion mais ne donne pas de résultats quantitatifs.

#### 3.2.2.3. La spectroscopie ultrasonore

Le principe de la méthode consiste à générer des ondes ultrasonores par impulsion (en incidence oblique et normale) dans le substrat jusqu'à l'interface à caractériser afin d'appliquer une contrainte de compression/traction au niveau de l'interface du joint collé [126] (figure 3.16).





La spectroscopie ultrasonore permet, par étude du spectre du signal (dans le domaine fréquentiel), de remonter aux propriétés mécaniques de la couche de colle. Le module de rigidité et l'épaisseur de l'adhésif peuvent être déterminés, en incidence normale, grâce à la mesure des fréquences propres de l'assemblage [66, 67, 70]. En incidence normale, la différence entre la signature acoustique d'un bon collage et d'un collage dégradé est faible.

Pour obtenir des informations sur l'interface, PILARSKI, ROKHLIN ou NAGY suggèrent de travailler en incidence oblique [120, 128, 110].

BALTAZAR ET AL. ont mis au point une procédure de caractérisation d'un joint de colle qui permet de remonter au coefficient de Lamé, à la densité de la colle, à son atténuation et aux raideurs d'interface [6]. Ces grandeurs sont obtenues par la mesure des spectres du signal acoustique réfléchi pour deux angles d'incidence et par une procédure d'optimisation numérique. Les inconvénients majeurs de cette technique sont sa lenteur de mise en oeuvre et le couplage de transducteurs lié au dispositif de génération de l'onde sous deux incidences. Elle ne satisfait pas le monde industriel. La génération/détection laser peut contribuer à améliorer la reproductibilité de cette technique (le couplage devient inutile). Néanmoins la spectroscopie ultrasonore reste une technique lente pour

la caractérisation d'un joint de colle assez large.

#### 3.2.2.4. Les ondes guidées

Il existe une infinité de modes guidés (ondes de Rayleigh, de plaque, de Love, de Lamb...), qui ont toutes des caractéristiques propres. Dans la littérature, de nombreuses études sur l'adhésion de joints collés utilisent les ondes guidées. Une étude numérique de sensibilité permet d'isoler un (ou des) mode(s) sensible(s) aux propriétés de l'adhésif d'un assemblage collé [64, 146]. Les campagnes de calculs ont pour but de sélectionner un mode guidé plus sensible aux propriétés de l'adhésif qu'à celles des substrats.

L'évaluation non destructive de structures par ondes guidées montre de gros avantages par rapport à d'autres techniques ultrasonores conventionnelles. En effet, elles peuvent être employées à des fréquences plus basses. De par leurs propriétés, elles permettent d'inspecter une structure non plus point par point mais sur de longues distances, ce qui entraîne un gain de temps considérable. Lorsque l'onde guidée se propage le long d'un assemblage collé, elle accumule des informations concernant l'ensemble du joint collé. Contrairement aux méthodes d'ondes de volume, la proximité entre la zone de travail et l'interface collée n'est plus obligatoire.

Cependant il est plus ardu de générer et de détecter ces ondes guidées. De plus, il est nécessaire d'utiliser deux dispositifs distincts pour générer et collecter ce type d'onde. Une telle méthode nécessitant l'emploi de deux transducteurs est appelée méthode « Pitch-Catch ». A l'opposé une méthode dite « Pulse-Echo » n'utilise qu'un transducteur qui joue à la fois le rôle d'émetteur et de récepteur. Ce second mode « Pulse-Echo » est souvent préféré pour controler des structures dont l'accès bilatéral est impossible.

Habituellement, les ondes guidées sont générées en incidence oblique grâce à un transducteur piézo-électrique en immersion dans un fluide (généralement de l'eau) [100]. Cependant de nouvelles techniques voient le jour afin d'engendrer ces ondes sans utiliser un milieu de couplage fluide.

Depuis quelques années, le laser est utilisé pour générer sans contact des ondes guidées et pour ainsi étudier des couches minces sans les détruire [71, 165, 65]. Combiné à des méthodes de détection comme l'interferomètrie, il est possible d'évaluer l'influence des conditions d'adhésion d'une couche mince à partir des courbes de dispersion de l'onde guidée [52].

Les ondes de Lamb sont des ondes qui se propagent dans des structures de type plaque. Il existe plusieurs modes de Lamb se propageant à des vitesses différentes. Ils sont généralement définis par leur courbe de dispersion, c'est à dire l'évolution de la vitesse de phase en fonction de la fréquence. Les longueurs d'onde et les vitesses de ces ondes de Lamb étant sensibles aux propriétés mécaniques de l'adhésif [7] et aux conditions d'interface entre la colle et son substrat [127, 112, 111], de nombreux auteurs les utilisent pour détecter délaminages [91, 64, 146, 113], décollements [147] et « kissing bond » [110, 92]. Ces kissing bond sont des fissures parallèles à une interface qui, sous l'effet d'une force compressive, assurent une liaison avec contact mais sans adhésion. Dans l'industrie, la caractérisation des propriétés des joints collés se fait principalement avec les ondes de Lamb. Elles peuvent être employées aussi bien pour classifier les imperfections d'une interface [141] que pour suivre les changements des propriétés adhésives d'un joint collé entre deux substrats [71].

NAGY et ADLER ont montré que la qualité de la liaison à l'interface pouvait être déterminée à l'aide d'une onde d'interface. Ces ondes se propagent dans la couche d'adhésif et non dans tout le stratifié. Elles sont alors plus sensibles aux défauts de collage. Malheureusement, la couche de colle étant d'épaisseur très faible, ces ondes d'interface sont très difficiles à générer et détecter.

Parmi toutes les possibilités expérimentales, KUNDU ET AL. ont cependant précisé que l'auscultation par ondes de Lamb est moins sensible aux variations de l'épaisseur de la couche de colle et aux propriétés du matériau que la méthode de transmission/réflexion en incidence normale [91].

L'utilisation des ondes guidées nécessite une connaissance assez précise des paramètres physiques et notamment des épaisseurs de chaque couche. En effet, la propagation de chaque mode guidé est très dépendante de l'épaisseur des couches consistant la structure multicouche à joints collés à analyser.

Notre problématique se trouve être assez éloignée de l'étude de joints collés, puisque la couche de dépôt laitier va croître au cours du temps. Son épaisseur va évoluer au cours du temps au même titre que ses propriétés viscoélastiques. L'analyse par ondes guidées donne une réponse globale, dépendante des épaisseurs, des propriétés viscoélastiques et de la température. Il sera donc difficile d'extraire l'information caractéristique de l'adhérence. Il faut également tenir compte qu'une configuration de structure multicouche de type métal/ligant/dépôt laitier est bien moins favorable pour le confinement d'énergie qu'une configuration de type métal/colle/métal.

Les ondes guidées sont certes beaucoup utilisées pour l'étude de structures à joints collés mais nous ne pensons pas qu'elles puissent être utilisées pour répondre à notre cahier des charges.

#### 3.2.2.5. Techniques par ondes incidentes obliques

Le principe est qu'une onde acoustique en incidence oblique  $^6$  est appliquée d'un coté de l'échantillon. Cette onde se propage dans l'échantillon puis est reçue par un transducteur situé sur la surface opposée.

HOSHIKAWA ET AL. ont introduit les fondements de cette technique afin de caractériser de manière non-destructive l'adhésion d'une couche de diamant sur un substrat [75]. Plus tard, SAKA ET AL. ont développé la technique pour quantifier l'adhésion d'une couche de diamant sur un substrat [132].

L'analyse spectrale du signal réceptionné par le transducteur permet d'évaluer la qualité d'adhésion d'un assemblage. Plus précisément, le coefficient de transmission est affecté par la qualité d'adhésion [132]. Cette méthode est appropriée quant à l'évaluation non destructive de l'adhérence des couches minces. Cependant, l'étude de l'adhésion de films minces sur substrat en acier inoxydable est difficilement envisageable en raison d'une atténuation importante dans ce milieu.

<sup>6.</sup> L'angle entre le faisce au ultrasonore incident et la surface de l'échantillon est supérieur ou inférieur à  $90^\circ.$ 

C'est une méthode qui demeure peu utilisable dans le milieu industriel car elle nécessite des réglages mécaniques extrêmement complexes.

## 3.2.2.6. Techniques par ondes incidentes normales

Elle est largement employée dans la caractérisation des interfaces, notamment dans le but de contrôler la qualité d'un collage entre deux matériaux assemblés. La technique consiste à propager des ondes transversales ou longitudinales en incidence normale dans une structure et à analyser les échos traduisant les ruptures d'impédances acoustiques.

Un balayage de la sonde ultrasonore suivant une direction parallèle à la surface de l'échantillon permet de reconstruire l'image d'une coupe de la structure (visualisation des différentes interfaces) dans un plan perpendiculaire à la surface. Ceci à partir de l'enregistrement des diagrammes temporels des échos (échographie mode B).

Un balayage bidimensionnel dans un plan parallèle à la surface forme l'image d'une section de la structure dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation des ultrasons, en sélectionnant un instant du signal reçu par une fenêtre temporelle fixe (échographie mode C).

Ces deux modes de travail permettent de dimensionner et de localiser en volume des défauts dans la structure (fissures, porosités, délaminages...). En ce qui concerne le contrôle d'interfaces, le seul défaut pouvant être détecté avec fiabilité par la méthode échographique est celui du décollement franc. Ce dernier se traduit par une discontinuité dans le diagramme temporel causée par une interface sans contact mécanique. Dans la plupart des cas, l'onde utilisée est de polarisation longitudinale en raison de la facilité du couplage entre le capteur ultrasonore et la structure. L'insensibilité de ce type d'onde à la rigidité de l'interface a mené différents auteurs à travailler avec des ondes de polarisation transversale qui pourraient être plus sensibles à la qualité d'interface.

Des travaux ont montré que les ondes transversales sont plus adaptées que les ondes longitudinales pour caractériser l'adhérence d'un collage. Cependant les résultats dépendent fortement de la qualité de couplage entre le capteur ultrasonore et le matériau [116].

Néanmoins, si le couplage est réalisé de manière permanente (collage du capteur sur la surface externe de la structure à analyser), ce type de méthode devrait permettre de donner des informations quantitatives sur la qualité d'une interface au sein de la structure multicouche. Il est de plus totalement envisageable d'utiliser ce type de méthodes en environnement industriel.

#### 3.2.2.7. La microbalance à cristal de quartz (QCM)

C'est une technique haute résolution de détection de masse basée sur l'effet piézoélectrique. On mesure la fréquence de résonance d'une plaque piézoélectrique (Quartz) sur laquelle se déposent des composants chimiques ou des cellules (figure 3.17).

Les oscillations transversales de l'onde de cisaillement (TSM en anglais pour *thickness* shear mode) sont étudiées puisqu'elles possèdent une bonne sensibilité pour la caractérisation des propriétés des matériaux. En effet, les différents liquides ou milieux en contact

avec le quartz modifient ses caractéristiques de résonance. Une variation de la fréquence de résonance et un amortissement du résonateur sont alors observés [76].



FIGURE 3.17.: Illustration de la technique QCM [102].

Une nouvelle approche utilisant la méthode des matrices de transfert a été proposée. L'objectif est de suivre l'évolution du processus d'adhésion cellulaire en temps réel. On observe l'impédance électrique généralisée du quartz surmonté de ses couches uniformes qui représentent les échantillons à caractériser. C'est une démarche que nous utiliserons également par la suite lors du développement de notre méthode de caractérisation pour lier les paramètres mesurés aux paramètres physiques caractéristiques de l'adhérence.

L'originalité vient dans le fait que l'impédance électrique est vue comme un circuit parallèle constitué de deux « branches ». L'une d'entre elles est composée de la capacité statique du quartz, l'autre est composée de l'impédance motionnelle. L'impédance motionnelle est elle même composée de deux impédances distinctes en série.

LI ET AL. ont observé que la variation de la fréquence de résonance et de la résistance motionnelle était liée à l'adhésion cellulaire et à la croissance des cellules sur le quartz. Il ont également démontré que cette méthode peut permettre le suivi du processus d'adhésion cellulaire en temps réel [98].

Cette technique ne peut cependant pas être transposée sur site, pour étudier l'adhérence des dépôts laitiers dans les conduites en acier inoxydable.

## 3.3. Synthèse sur les techniques généralistes de caractérisation de l'adhésion

L'adhésion de deux matériaux est un phénomène complexe dont les mécanismes restent nébuleux. De nombreux secteurs d'activités sont cependant concernés par la problématique d'adhésion (industries des colles, agroalimentaire, médical...).

Différentes théories d'adhésion ont été proposées pour décrire les interactions qui peuvent se produire entre deux matériaux (ancrage mécanique, électrique, thermodynamique, chimique...). En pratique, il est tout de même difficile d'appliquer ces concepts pour prédire l'adhérence d'un macro-dépôt (quelques cm<sup>2</sup>) sur un substrat puisqu'ils reposent sur des considérations à l'échelle moléculaire/microscopique.

Pour lever cet obstacle, des tests d'adhésion sont souvent réalisés. Ils s'appuient sur des principes physiques différents (mécaniques, optiques, ultrasonores...). Leurs mesures locales ou globales couvrent des domaines très larges (de nanométriques à macrométriques).

Peu d'entre eux conviennent pour la caractérisation de l'adhérence ou du pouvoir collant de dépôts laitiers sur un substrat. En effet, la plupart des tests ont été développés pour caractériser le collage d'assemblage ou l'adhérence de revêtements rigides déposés sur un substrat. Ces tests mettant en œuvre des matériaux rigides sont, par nature, très éloignés de ceux souhaitant caractériser le pouvoir collant d'un film fluide sur un substrat. Les modes de rupture (et la gamme des forces ou énergie d'adhérence associées) sont très différents. Les tests d'adhésion basés sur les ondes optiques nécessitent des matériaux transparents : des substrats et des dépôts non opaques. Ce n'est pas le cas pour les dépôts laitiers ou alimentaires (bactérien ou non) puisque les parois des installations de transformation sont généralement en acier inoxydable.

Les méthodes actuelles présentent également le désavantage récurrent de devoir être effectuées en dehors de la ligne de transformation sur un échantillon dépôt/substrat représentatif. Elles nécessitent donc l'arrêt/démontage de l'installation pour collecter un coupon enduit de dépôt. Ces tests ne pourront être que des essais de laboratoire non transposables sur un équipement de transformation industriel.

Dans ce contexte, les techniques ultrasonores connues pour être non invasives et applicables en ligne peuvent présenter un intérêt. Certaines techniques ultrasonores semblent prometteuses pour donner une mesure d'adhérence du dépôt mais n'ont pas été mises en œuvre pour évaluer le pouvoir collant de dépôt sur un substrat. On peut citer les techniques par ondes guidées et par ondes volumiques transversales générées sous incidence normale. La première technique ne permet pas de disposer de mesures indépendantes des épaisseurs et des propriétés viscoélastiques car la propagation des ondes est guidée dans l'épaisseur de chaque couche. Elle est également très dépendante de la température. Elle ne permet que difficilement l'étude de l'adhérence de différents couples substrat/dépôt. Nous essaierons donc de développer la seconde technique et d'évaluer sa faisabilité.

## Conclusion et positionnement du sujet

L'encrassement des échangeurs de chaleur (pasteurisateurs et stérilisateurs) dans le secteur laitier reste l'un des problèmes majeurs non résolus, nécessitant des nettoyages fréquents et impactant très fortement l'éco-efficience des procédés.

Afin de disposer d'autres connaissances et de raisonner les procédures de transformation/nettoyage en les rendant plus éco-efficientes, une mesure de l'adhérence (ou pouvoir collant) des dépôts est nécessaire.

L'étude bibliographique montre la complexité des approches théoriques et expérimentales du phénomène d'adhérence au sens large. En effet, les mécanismes physiques mis en jeu sont très différents suivant la nature des milieux présents aux interfaces (pégosité, adhérence d'un solide souple, adhérence entre deux solides rigides...). Les méthodes expérimentales permettant de caractériser de façon destructive les interfaces sont ellemêmes très différentes selon les situations. Enfin, il est très souvent difficile d'identifier clairement les paramètres définis dans les modèles.

L'étude du pouvoir collant des dépôts va nécessiter le développement de nouveaux test d'adhésif expérimentaux. La mesure doit être non invasive et réalisable en ligne dans un environnement industriel (capteur distant du produit à transformer, amovible et résistant à des températures élevées). Elle doit permettre une évaluation rapide du pouvoir collant d'un ensemble de couples dépôts/substrats aux propriétés différentes (visco-élasticité du fluide, topographie et revêtement anti-adhésif du substrat...).

La revue bibliographique a aussi permis de constater que les techniques ultrasonores pouvaient, en théorie, répondre à ce cahier des charges sévère. Il est notamment envisageable de quantifier l'adhésion d'un dépôt sur un substrat par une méthode ultrasonore avec des ondes volumiques transversales générées sous incidence normale.

Pour apporter une contribution dans ce domaine, nous nous sommes intéressés dans ce projet de thèse à développer un tel dispositif ultrasonore.

Dans l'objectif de caractériser des dépôts laitiers, la technique ultrasonore proposée a été développée en étudiant l'adhésion de fluides et de solides modèles. La seconde partie de cette thèse s'attache à expliciter le principe du dispositif développé et la mise au point de milieux modèles.



Deuxième partie

Mise au point, sur matériaux fantômes, d'un dispositif ultrasonore expérimental de caractérisation de l'adhésion avec application aux dépôts laitiers

# Choix raisonné d'une méthode ultrasonore de caractérisation de l'adhésion

## Sommaire

5.1	État d	e l'art sur la propagation des ondes élastiques	65
	5.1.1	Les différents types d'ondes ultrasonores $\hdots$	65
	5.1.2	Type d'onde et incidence retenus pour la caractérisation de	
		l'adhésion	69
	5.1.3	Équations de propagation des ondes planes	70
	5.1.4	Coefficients de réflexion et transmission : cas d'un bi-couche parfaitement assemblé	76
	5.1.5	Coefficient de réflexion et de transmission : cas d'un multi- couche parfaitement assemblé	78
5.2	5.2 Modélisation acoustique de la qualité d'une interface		<b>82</b>
	5.2.1	Description de l'interface	82
	5.2.2	Conditions de continuité à l'interface solide/solide	83
	5.2.3	Conditions de continuité à l'interface solide/fluide	84
	5.2.4	Généralisation des conditions de continuité aux interfaces so- lide/solide et solide/fluide	84
	5.2.5	Coefficients de réflexion et de transmission : cas du bicouche	
		avec glissement	85
	5.2.6	Notion d'impédance de surface : conséquence sur le coefficient de réflexion	86
	5.2.7	Représentation matricielle de la qualité d'interface	88
	5.2.8	Modélisation de la propagation dans un milieu multicouche avec prise en compte de la qualité d'interface	88
	5.2.9	Simulation d'une de nos expériences	90
5.3	Conclusion		92

L A finalité de cette thèse est de mettre au point un dispositif ultrasonore mesurant l'adhérence ou le pouvoir collant de protéines laitières sur de l'acier inoxydable. Pour ce faire, un certain nombre d'étapes intermédiaires doivent être définies et atteintes au préalable :

• Le choix d'une stratégie ultrasonore et l'identification de paramètres acoustiques (directement ou indirectement extraits d'une mesure) pouvant être exploités pour rendre compte de l'adhérence.

Les techniques ultrasonores proposées par la littérature ne décrivent pas précisément les systèmes ultrasonores développés. Il n'existe pas de dispositifs clé en main répondant d'emblée à nos contraintes : ils ne sont pas validés pour une large gamme de conditions d'adhérences et/ou ne donnent pas de mesure. Les objectifs se limitent souvent à un contrôle de la qualité de l'adhésion.

- La mise au point et l'utilisation d'échantillons calibrés pour tester le dispositif ultrasonore proposé. Le processus d'encrassement laitier qui conduit à la formation des dépôts de protéines laitières est lourd à mettre en oeuvre. Il est difficile à maitriser dans son intégralité car dépendant de nombreux facteurs (physico-chimie, paramètres de procédés...).
- La mise au point et la validation de la quantification de l'adhésion par notre dispositif ultrasonore nécessitent la confrontation de nos résultats à d'autres types de dispositifs susceptibles de fournir un indicateur d'adhérence.

Pour toutes ces raisons, nous avons étudié dans un premier temps l'adhésion de milieux modèles (milieux aux propriétés maîtrisées). La démarche entreprise fait l'objet de plusieurs phases de développement avant la mise en application de la technique ultrasonore aux dépôts laitiers. Celle-ci peut être décomposée en cinq étapes clés représentées sur le diagramme de la figure 5.1 :



FIGURE 5.1.: Démarche entreprise lors du développement de la technique ultrasonore de caractérisation de l'adhésion.

- 1. Le choix d'une stratégie ultrasonore de caractérisation de l'adhésion. Ce test d'adhésion ultrasonore nécessite une certaine rigueur afin de minimiser les perturbations liées à la chaine de mesure (couplant, procédure de couplage...) et permettre l'exploitation systématique des résultats.
- 2. La conception du dispositif ultrasonore et des outils nécessaires à la caractérisation conventionnelle des échantillons.

- 3. La réalisation des échantillons <sup>1</sup> dont nous sommes capables de contrôler l'adhésion, notamment pour obtenir plusieurs niveaux d'adhérence (encore désignée par pouvoir collant dans ce manuscrit) de manière répétable.
- 4. Le validation de la technique avec des milieux modèles (solide et fluide). La caractérisation par une méthode conventionnelle de la qualité d'adhésion des échantillons. La confrontation entre les mesures conventionnelles et la technique ultrasonore (US) développée. La vérification de l'identification de la qualité d'adhésion par la technique US. Le calibrage du dispositif US sur différents milieux
- 5. L'« *application aux dépôts laitiers* » : mesure de la quantification de l'adhésion de dépôts de protéines laitières sur des substrats en acier inoxydable.

La seconde partie de cette thèse est dédiée au développement de la technique ultrasonore pour la caractérisation de milieux modèles et à l'application aux dépôts laitiers. Elle est articulée autours de quatre chapitres. Le premier est consacré aux généralités sur la propagation des ondes élastiques au sein de différents milieux (du solide ou fluide illimité à l'assemblage multicouche). Il donne quelques informations sur les différents types d'ondes, reprend les bases des équations de propagation d'ondes et permet :

- d'introduire les différentes grandeurs physiques liées au phénomène de propagation d'ondes (célérité, impédance, coefficients de réflexion et de transmission).
- d'établir les relations qui existent entre les paramètres acoustiques et le comportement viscoélastique des milieux traversés par les ondes ultrasonores.
- de préciser les conditions d'interface à imposer pour être capable de prédire la réflexion d'ondes élastiques à l'interface entre deux milieux; ces deux milieux pouvant être parfaitement solidaires ou glissants (qualité d'adhésion moindre).
- d'établir la preuve que le dispositif ultrasonore vers lequel nous nous orientons est théoriquement capable de distinguer différents cas d'adhérence.

Le développement technologique du dispositif ultrasonore ainsi que les protocoles de mesures sont explicités dans le second chapitre de cette partie.

Le troisième chapitre est dévolu à la conception des échantillons à adhésion variable (milieux modèles et dépôts laitiers) et à leur caractérisation conventionnelle.

## 5.1. État de l'art sur la propagation des ondes élastiques

## 5.1.1. Les différents types d'ondes ultrasonores

Les différents types d'ondes pouvant se propager dans un milieu illimité peuvent être classés selon deux catégories décrites ci-après :

- Les ondes de volume.
- Les ondes modales (de surfaces et de plaques).

<sup>1.</sup> On entend par échantillon un assemblage entre un substrat et un milieu adhérent.

## 5.1.1.1. Les ondes de volume

**5.1.1.1.1. Les ondes longitudinales** Ces ondes sont également appelées ondes de compression. Cette appellation est due à la nature de la déformation qu'elles font subir à un milieu lors de leur propagation. En effet la propagation d'une onde longitudinale dans un milieu provoque la compession puis la dilatation de proche en proche des « tranches » de ce milieu. On appelle onde longitudinale une onde qui a la particularité d'avoir sa direction de polarisation, aussi appelée direction du déplacement des particules, parallèle à la direction de propagation de l'onde. Ces ondes peuvent se propager aussi bien dans un milieu solide que dans un milieu fluide. Lors de leur propagation, le milieu est soumis à une variation de volume. La figure 5.2 illustre le comportement d'un solide lors de la propagation d'une telle onde.



FIGURE 5.2.: Propagation d'une onde longitudinale dans un solide (extraite des documents pédagogiques de l'École et Observatoire des Sciences de la Terre de Strasbourg).

**5.1.1.1.2. Les ondes transversales** Ces ondes sont également appelées ondes de cisaillement. Cette appellation est aussi due à la nature de la déformation que l'onde fait subir à un milieu lors de sa propagation. Contrairement aux ondes longitudinales, la direction du polarisation est perpendiculaire à la direction de propagation et il n'y a pas de variations de volume. Ce type d'onde est sensible aux contraintes de cisaillement. Notons que cette onde ne peut se propager que dans des milieux visqueux ou des solides. Sur la figure 5.3 on peut observer le comportement d'un solide lors du passage d'une onde transversale.



FIGURE 5.3.: Propagation d'une onde ultrasonore transversale dans un solide (extraite des documents pédagogiques de l'École et Observatoire des Sciences de la Terre de Strasbourg)

## 5.1.1.2. Les ondes de surface et de plaque

Les ondes dites de surface ne concernent que le déplacement d'une couche de matériau située à une très faible profondeur d'un milieu isotrope semi-infini $^2$ .

**5.1.1.2.1. L'onde de Rayleigh** C'est l'onde de surface la plus connue notamment en sismologie, elle a été découverte par LORD RAYLEIGH en 1885. Elle se propage à la surface d'un milieu isotrope semi-infini dont l'interface est libre. Elle a la particularité de provoquer un déplacement elliptique des particules et une ondulation de surface confinée à une profondeur de l'ordre de la longueur d'onde (figure 5.4).



FIGURE 5.4.: Propagation d'une onde de Rayleigh dans un solide semi-infini (extraite des documents pédagogiques de l'École et Observatoire des Sciences de la Terre de Strasbourg).

Elle est non dispersive  $^3$  et résulte d'interférences entre les composantes verticales des ondes de volumes longitudinales et transversales.

**5.1.1.2.2.** L'onde de Stoneley Il s'agit de l'onde de Rayleigh mais avec l'application de conditions limites différentes dans la résolution de l'équation d'onde. Dans le cas de l'onde de Stoneley, l'onde ne se propage pas le long d'une surface libre, mais d'une surface de séparation entre deux milieux différents.

**5.1.1.2.3. L'onde de Scholte** Cette onde a la particularité de se propager dans un solide semi-infini à l'interface solide/liquide. L'amplitude de la vibration décroît exponentiellement loin de la surface à la fois dans le milieu solide et dans le milieu liquide.

**5.1.1.2.4. L'onde de Love** Cette onde a été découverte en 1911, C'est une onde transversale qui a la particularité d'être polarisée horizontalement (perpendiculairement à la direction de propagation) mais dans le plan parallèle à la surface du matériau. Le déplacement des particules provoqué par l'onde de Love peut donc être considéré identique à celui des ondes transversales mais avec un déplacement des particules du matériau dans le plan parallèle à la surface (figure 5.5). Elle ne se propage que dans les solides non homogènes. Cette onde est notamment responsable des dégâts sur les fondations de bâtiments lors de séismes.

<sup>2.</sup> Substrat qui a des dimensions en épaisseur et largeur supérieures à 10 longueurs d'onde.

<sup>3.</sup> Sa vitesse de propagation ne dépend pas de la fréquence.



FIGURE 5.5.: Propagation d'une onde de Love dans un solide semi-infini (extraite des documents pédagogiques de l'École et Observatoire des Sciences de la Terre de Strasbourg).

**5.1.1.2.5.** Les ondes de plaque L'appellation onde de plaque est utilisée lorsqu'on parle de la propagation d'une onde ultrasonore dans une plaque d'épaisseur comparable à la longueur d'onde et de dimension latérale très supérieure à cette même longueur d'onde. L'onde de plaque la plus utilisée dans le contrôle non destructif est l'onde de Lamb. Elle se propage dans toute l'épaisseur de la plaque qui se comporte alors comme un guide d'ondes. Généralement on parle de mode de Lamb pur lorsque la plaque est constituée d'un matériau isotrope et qu'elle est entourée du vide. Lorsque la plaque est immergée dans un fluide on parle alors de mode de Lamb généralisé.

Les ondes de Lamb sont des combinaisons d'ondes longitudinales et d'ondes transversales. En milieu isotrope, deux familles de modes peuvent être obtenus (figure 5.6) :



- FIGURE 5.6.: Propagation d'une onde de Lamb dans une plaque d'épaisseur 2h selon deux modes.
  - Le mode symétrique : les déplacements particularise sur les surfaces supérieure et inférieure de la plaque sont symétriques.

• Le mode antisymétrique : les déplacements particularise sur les surfaces supérieure et inférieure de la plaque sont antisymétriques.

De plus on sait depuis 1945 que d'autres types d'ondes peuvent se propager dans une plaque immergée dans de l'eau, par exemple les ondes de OSBORNE ET HART ou ondes A et S (Antisymétriques et Symétriques) [150].

## 5.1.2. Type d'onde et incidence retenus pour la caractérisation de l'adhésion

Cette introduction non exhaustive sur les différents types d'ondes acoustiques montre qu'elles se différencient par leur polarisation et par la zone d'interaction avec le milieu (volume sondé).

De nombreux travaux ont montré que le cisaillement est le paramètre le plus sensible au défaut d'adhésion [115]. Compte tenu de l'objectif à atteindre (la caractérisation de l'adhérence au niveau d'une interface) nous avons choisi de privilégier les ondes qui présentent la composante de cisaillement la plus importante.

L'application de la technique de caractérisation ultrasonore, à l'évaluation de dépôts laitiers sur substrat en acier inoxydable, nous impose un certain nombre de contraintes technologiques supplémentaires. En effet, l'utilisation du dispositif ultrasonore doit se faire de manière *non-invasive* vis à vis des procédés industriels. Ainsi la présence de la sonde US ne doit pas perturber le traitement thermo-mécanique du produit et ne doit pas être un obstacle au nettoyage aisé des installations. De plus, le dispositif ultrasonore doit pouvoir être mis en oeuvre pour caractériser l'adhésion d'une multitude de dérivés laitiers sur des surfaces de natures différentes (composition chimique, topographie...).

L'emploi des ondes de surfaces, qui présentent une composante de cisaillement, ne semble pas envisageable. Ces types d'ondes nécessitent une génération de l'onde au niveau de la surface; ce qui implique souvent des dispositifs spécifiques difficiles à mettre en oeuvre dans notre étude (peignes interdigités, lasers, coins...).

De même, les ondes de plaque ne semblent pas être adaptées à notre étude, en raison de la propagation de ces modes dans tout le volume de la paroi encrassée. Au vu des épaisseurs des parois de l'installation, la génération de ce type d'onde nécessiterait l'utilisation de basses fréquences, ce qui se traduirait par une baisse de la sensibilité de mesure. De plus l'excitation de l'ensemble de la structure donne un caractère global à la mesure.

L'onde qui semble présenter les meilleurs atouts est l'onde transversale en incidence normale. En générant cette onde en incidence normale, la composante de cisaillement à l'interface est maximum. C'est pour ces raisons que nous avons fait ce choix.

Compte tenu des contraintes techniques, les mesures en transmission ne peuvent être envisagées. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la réflexion des ondes transversales en incidence normale. Notre technique de quantification de l'adhésion entre deux milieux sera basée sur l'étude des réflexions acoustiques qui apparaîtront à l'interface d'intérêt. Pour cela, un transducteur ultrasonore sera utilisé en émission-réception. Il émettra des ondes qui se propageront successivement dans les milieux dont on souhaite quantifier l'adhésion. Une partie des ondes émises se réfléchira à l'interface entre ces deux milieux. Ces ondes réfléchies seront analysées pour bâtir notre technique de caractérisation de l'adhésion (figure 5.7).



FIGURE 5.7.: Principe de mesure US de l'adhésion entre deux milieux.

Dans la sous-section suivante, nous présentons les équations de propagation des ondes dans différents types de milieux. Ces équations nous permettront d'introduire les grandeurs physiques liées au phénomène de propagation d'ondes (célérité et impédance acoustique) et d'établir les relations qui existent entre ces paramètres et les comportement viscoélastiques des milieux traversés. Nous établirons les expressions des coefficients de réflexion et transmission d'une onde plane en incidence normale entre deux milieux semi infinis suite à la rencontre d'une interface.

Dans un second temps nous généraliserons ces expressions pour les milieux multicouches en introduisant des outils mathématiques, notamment une approche matricielle de description de la propagation des ondes planes. Ces milieux multicouches sont utilisés par la suite pour décrire les différents milieux étudiés.

Dans l'objectif de décrire la qualité d'une interface de manière acoustique, différentes hypothèses seront introduites pour décrire les interfaces « solide/solide » puis « solide/fluide viscoélastique ». Nous montrerons qu'à partir de ces hypothèses un modèle de propagation avec prise en compte de la qualité d'une interface peut être établi. Nous généraliserons cette approche aux milieux multicouche par l'intermédiaire d'un modèle matriciel.

Ce modèle multicouche, tenant compte de la qualité de l'interface, sera enfin appliqué au dispositif ultrasonore (sonde US couplée à un substrat sur lequel est déposé un dépôt). À partir des simulations réalisées pour différentes qualités d'interface nous montrerons que des signaux ultrasonores distincts sont obtenus.

## 5.1.3. Équations de propagation des ondes planes

## 5.1.3.1. Cas du solide élastique anisotrope

La propagation des ondes ultrasonores peut être décrite à partir de la seconde loi de Newton et de la loi de Hooke. La seconde loi de Newton s'exprime sous la forme de l'équation différentielle suivante :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \tag{5.1}$$

avec  $u_i$  le déplacement particulaire, exprimé selon les axes  $x_i$ , avec  $i \in \{1, 2, 3\}$ ; le tenseur des contraintes mécaniques est noté  $\sigma_{ij}$  avec  $\{i, j\} \in \{1, 2, 3\}$ .

Dans le cas de petites déformations, la loi de Hooke peut s'écrire :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \,\epsilon_{kl} \tag{5.2}$$

avec le tenseur des déformations :

$$\epsilon_{kl} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \tag{5.3}$$

Le tenseur des déformations est symétrique, on peut alors écrire :

$$C_{ijkl} = C_{ijlk} = C_{jikl} = C_{jilk} \tag{5.4}$$

On peut alors ré-écrire l'équation de Hooke à partir des équations 5.2 et 5.4 :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_i \partial x_k} \tag{5.5}$$

En introduisant l'équation 5.5 dans l'équation de propagation 5.1, on obtient :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} \tag{5.6}$$

Un type de solution de cette équation de propagation, pour les ondes planes de pulsation  $\omega,$  est de la forme :

$$u_i = U_i \, \exp\left[\jmath\left(\omega \, t - \vec{k} \, \cdot \, \vec{x}\right)\right] \tag{5.7}$$

où  $U_i$  est une des trois composantes de l'amplitude de vibration. La direction du mouvement des particules, ou polarisation de l'onde, est donnée par la direction du vecteur de composantes  $U_i$  ( $i \in \{1, 2, 3\}$ ). Le vecteur d'onde (qui indique la direction de propagation de l'onde) est noté  $\vec{k}(k_1, k_2, k_3)$ .

La fréquence (f) et la pulsation  $(\omega)$  sont reliées par la relation :

$$\omega = 2 \pi f \tag{5.8}$$

Il existe également une relation entre la norme du vecteur d'onde, aussi appelée nombre d'onde (k), et la célérité  $(v_{\phi})$ :

$$k = \frac{\omega}{v_{\phi}} \tag{5.9}$$

On note de l'équation 5.6 que la célérité d'une onde dépend de sa polarisation et de sa direction de propagation. Il nous est donc impossible pour l'instant de donner une expression de la célérité.

Du point de vue de l'acoustique deux milieux de propagation diffèrent essentiellement par le ratio « contrainte/déplacement ». La propagation dans un milieu solide idéal s'effectue avec des contraintes importantes et de petits déplacements, alors que la situation est inversée pour un fluide idéal (absence de composantes élastiques et déformation immédiate sous l'effet de la moindre contrainte).

La grandeur acoustique traduisant ces différences de comportement entre solide et fluide idéaux est l'impédance caractéristique du milieu. Elle est définie en un point, pour une onde plane se propageant dans un milieu illimité dans une direction de propagation donnée, comme le rapport entre les amplitudes complexes de la contrainte et de la vitesse particulaire :

$$Z = -\frac{\sigma(x)}{\frac{\partial u(x)}{\partial t}} \tag{5.10}$$

Son unité est le Rayleigh [rayl] ou [kg/m<sup>2</sup>s]. Elle sera utilisée par la suite.

## 5.1.3.2. Cas d'un milieu viscoélastique anisotrope

La propagation d'une onde élastique dans un milieu réel s'éloigne du cas exposé cidessus. En effet, dans ce cas, le milieu possède des propriétés visqueuses qui génèrent une absorption de l'onde.

Pour introduire la notion de dissipation dans la propagation, la loi de Hooke doit être modifiée. On y adjoint un terme d'amortissement qui nous permet d'obtenir une loi de Hooke généralisée. Dans ce modèle les propriétés dissipatives du milieu sont décrites par les coefficients de viscosité  $\eta_{ijkl}$  qui relient les contraintes aux vitesses de déformation. Les propriétés élastiques sont, quant à elles, décrites par les tenseurs de rigidité  $C_{ijkl}$  qui relient les contraintes et les déformations.

Les tenseurs de rigidité  $C_{ijkl}$  et de viscosité  $\eta_{ijkl}$  possèdent les mêmes symétries, et donc le même nombre d'éléments indépendants. La loi de Hooke généralisée se traduit par la relation :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \,\epsilon_{kl} + \eta_{ijkl} \,\frac{\partial \epsilon_{kl}}{\partial t} \quad \text{avec } i, j, k, l \in \{1, 2, 3\} \tag{5.11}$$

Pour une solution harmonique de la forme  $e^{j\omega t}$ , cette loi de Hooke généralisée se réécrit :

$$\sigma_{ij} = (C_{ijkl} + \jmath \omega \eta_{ijkl}) \ \epsilon_{kl} = C^*_{ijkl} \ \epsilon_{kl} \quad \text{avec}(i, j, k, l \in \{1, 2, 3\})$$
(5.12)

On garde donc une relation de linéarité entre les contraintes et les déformations semblable à l'équation 5.2. Le terme  $C_{ijkl}$  est simplement remplacé par  $C^*_{ijkl}$ .

Par conséquent, l'équation de propagation des ondes garde elle aussi la même forme que l'équation 5.6. La seule différence notable est que les coefficients d'élasticité complexes  $C^*_{ikl}$ 

remplacent les coefficients purement élastiques  $C_{ijkl}$ :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C^*_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} \tag{5.13}$$

Les solutions de cette équation de propagation, pour les ondes planes, sont désormais de la forme :

$$u_i = U_i \exp\left[\jmath\left(\omega t - \vec{k}^* \cdot \vec{x}\right)\right]$$
(5.14)

Le nombre d'onde est complexe, il est lié, pour une polarisation donnée, à la célérité  $v_{\phi}$ ainsi qu'à l'atténuation  $\alpha$  dans le milieu par une loi du type :

$$k^* = \frac{\omega}{v_\phi} - \jmath \,\alpha \tag{5.15}$$

Il est souvent pratique de décrire ce type de propagation par une célérité complexe  $v_{\phi}^*$ , elle est alors définie par :

$$v_{\phi}^* = \frac{\omega}{k^*} \tag{5.16}$$

<u>Remarque</u> : Notons que l'impédance acoustique d'un milieu viscoélastique a une expression complexe.

Nous pouvons décliner ces modèles généraux s'appliquant à tout milieu viscoélastique anisotrope au cas particulier des milieux isotropes. Dans ce qui suit nous proposons d'exprimer les expressions de célérité et d'impédances associées à ces milieux.

### 5.1.3.3. Célérités et impédances de milieux isotropes

Pour un milieu linéaire isotrope, le tenseur  $C_{ijkl}$  se réduit à deux constantes d'élasticité indépendantes non nulles,  $C_{1111}$  et  $C_{2323}$ , notées par la suite respectivement  $C_{11}$  et  $C_{44}$ . La loi de Hooke s'exprime alors par :

$$\sigma_{ij} = (C_{11} - 2C_{44}) \ \epsilon_{kk} \ \delta_{ij} + 2C_{44} \ \epsilon_{ij} \quad \text{avec } i, j \in \{1, 2, 3\}$$
(5.17)

Les célérités sont dans ce cas indépendantes de la direction et peuvent donc être facilement exprimées en fonction des constantes d'élasticité et de la masse volumique. On montre notamment que dans ce cas on obtient :

$$v_{\psi}^{L} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho_0}}$$
 (5.18)

$$v_{\psi}^T = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho_0}}$$
 (5.19)

Il est très fréquent d'utiliser d'autres constantes que les élasticités, par exemple le module d'incompressibilité K et le module de cisaillement G. Dans ce cas les célérités

sont données par :

$$v_{\psi}^{L} = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho_{0}}}$$
 (5.20)

$$v_{\psi}^T = \sqrt{\frac{G}{\rho_0}} \tag{5.21}$$

On peut montrer que les impédances caractéristiques correspondantes s'expriment par :

$$Z^{L} = \sqrt{\rho_0 \left(K + \frac{4}{3} G\right)} = \rho_0 v_{\psi}^{L}$$
(5.22)

$$Z^T = \sqrt{\rho_0 G} = \rho_0 v_{\psi}^T \tag{5.23}$$

Notons que les modules d'incompressibilité et de cisaillement, et donc les célérités longitudinales et transversales peuvent être complexes dans le cas de milieux dissipatifs. Nous illustrons ci-après l'évolution de la célérité des ondes transversales (utilisées dans cette thèse) pour quelques fluides au comportement rhéologique bien connu.

**5.1.3.3.1. Fluides parfaits (** $\eta = 0$ **)** Un fluide parfait, par définition, s'écoule sans friction quand il est soumis à une contrainte de cisaillement car sa viscosité est nulle,  $\eta = 0$ . Son module de cisaillement est donc aussi nul, G = 0, ce qui empêche la propagation d'une onde transversale.

**5.1.3.3.2.** Fluide purement visqueux au comportement newtonien Les fluides parfaits n'existent pas dans la nature. Tout fluide présente une viscosité, aussi faible soit elle. L'écoulement du fluide subissant une contrainte de cisaillement s'effectue alors avec friction.

Dans le cas d'un fluide inélastique obéissant à la loi de Newton, la relation liant la contrainte tangentielle  $\sigma_T$  et la déformation associée  $\epsilon_T$ :

$$\sigma_T = \eta \, \frac{\partial \epsilon_T}{\partial t} \tag{5.24}$$

Par conséquent le module de cisaillement est imaginaire pur, et vaut, en régime harmonique, et pour une pulsation  $\omega$ :

$$G = \jmath \,\omega \,\eta \tag{5.25}$$

À partir des relations 5.21, 5.23 et 5.25 on peut exprimer la célérité  $v_{\psi}$  et l'impédance caractéristique  $Z^T$  associée à une onde transversale par :

$$v_{\psi}^{T} = \sqrt{\frac{j\omega\eta}{\rho_{0}}} \tag{5.26}$$

$$Z^T = \sqrt{\jmath \,\omega \,\eta \,\rho_0} \tag{5.27}$$

La profondeur de pénétration de l'onde transversale dans le milieu peut s'exprimer à partir des relation 5.15 et 5.21 par :

$$\delta = \frac{1}{\alpha} = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}} \tag{5.28}$$

**5.1.3.3.3. Fluide viscoélastique obéissant à la loi de Maxwell** La loi de Newton est assez bien respectée par un grand nombre de fluides (les fluides newtoniens) pour des sollicitations en basse fréquence. Dès que la fréquence de la sollicitation transversale augmente, un comportement élastique se greffe au comportement newtonien.

Cet effet peut être décrit par le modèle de Maxwell :

$$\epsilon_T = \frac{1}{G_\infty} \frac{\partial \sigma_T}{\partial t} + \frac{\sigma_T}{\tau G_\infty} \tag{5.29}$$

Avec  $\tau$  le temps de relaxation et  $G_{\infty}$  le module de cisaillement en haute fréquence.

Imaginons qu'on applique une contrainte de cisaillement  $\sigma_0$  au fluide, de façon très brusque (en un temps petit devant le temps de relaxation  $\tau$ ). Le fluide nous apparaîtra comme purement élastique, il n'aura pas le temps de s'écouler. L'écoulement n'apparaîtra progressivement, qu'après le temps  $\tau$ .

En régime harmonique, et pour une pulsation  $\omega$ , le module de cisaillement s'exprime par :

$$G = \frac{j\omega\,\tau\,G_{\infty}}{1+j\omega\,\tau} \tag{5.30}$$

La viscosité du fluide (en basse fréquence) s'exprime en fonction du temps de relaxation et du module de cisaillement. Dans cette expression, on remarque que le produit  $\tau G_{\infty}$ représente la viscosité du fluide  $\eta$  à basse fréquence.

Le fluide aura un comportement différent suivant la fréquence d'excitation :

$$\omega \tau \ll 1 : G^* = \jmath \,\omega \,\eta \text{ (comportement Newtonien)}$$
(5.31)

 $\omega \tau \gg 1 : G^* = G_{\infty} \text{ (comportement élastique)}$ (5.32)

À partir des relations 5.21, 5.23 et 5.30 on peut exprimer la célérité  $v_{\psi}$  et l'impédance caractéristique  $Z^T$  associée à une onde transversale par :

$$v_{\psi}^{T} = \sqrt{\frac{\frac{j\omega\,\tau\,G_{\infty}}{1+j\omega\,\tau}}{\rho_{0}}} \tag{5.33}$$

$$Z^T = \sqrt{\rho_0 \frac{\jmath \,\omega \,\tau \,G_\infty}{1 + \jmath \,\omega \,\tau}} \tag{5.34}$$

Toutes ces relations nous montrent clairement que les propagations d'ondes sont fortement influencées par l'homogénéité en composition et les propriétés rhéologiques des milieux. Ceci est un obstacle pour notre étude car il n'est pas envisageable de connaitre ces propriétés pour les dépôts étudiés.

<u>Remarque</u> : Dans le cas de notre application, nous pouvons négliger le phénomène de diffraction, la surface des milieux à caractériser étant beaucoup plus importante que la longueur d'onde. Ainsi nous présenterons les différentes expressions et modèles acoustiques selon la formulation unidimensionnelle.

# 5.1.4. Coefficients de réflexion et transmission : cas d'un bi-couche parfaitement assemblé

Nous avons défini les célérités et les impédances des ondes planes se propageant dans différents milieux (solide purement élastique, fluide purement visqueux et matériaux viscoélastiques). Dans cette sous-section, nous allons établir les expressions des coefficients de réflexion et de transmission d'une onde se propageant en incidence normale dans un milieu semi infini puis rencontrant un second milieu semi infini. Nous supposons, dans un premier temps, que les deux milieux juxtaposés sont parfaitement solidaires, c'est à dire, ne présentent pas de défaut d'adhésion.



FIGURE 5.8.: Conventions utilisées pour la détermination du coefficient de réflexion et transmission.

Si une onde plane, générée en incidence normale, se propage dans un milieu 0, elle engendre une onde réfléchie dans ce milieu et une onde réfractée (transmise) dans le milieu 1 (figure 5.8). D'après la solution de l'équation de propagation 5.14, pour chaque milieu, les propagations des vitesses particulaires  $\nu_i$  ( $\nu_i = \frac{\partial u_i}{\partial t}$ ) et des contraintes  $\sigma_i$ peuvent être décrites par :

$$\nu_0(x) = \nu_0^+ \exp(-\jmath \, k_0 x) + \nu_0^- \exp(\jmath \, k_0 x)$$
(5.35)

$$\nu_1(x) = \nu_1^+ \exp(-\jmath k_1 x) \tag{5.36}$$

$$\sigma_0(x) = -Z_0 \left( \nu_0^+ \exp(-\jmath k_0 x) - \nu_0^- \exp(\jmath k_0 x) \right)$$
(5.37)

$$\sigma_1(x) = -Z_1 \nu_1^+ \exp(-\jmath k_1 x) \tag{5.38}$$

Les exposants (+) ou (-) désignent respectivement les ondes se propageant vers les x croissants (pour les ondes incidentes et transmises) ou décroissants (pour l'onde réfléchie). Les indices  $i \in \{0, 1\}$  désignent les milieux de propagation. Dans les équation 5.35 à 5.38  $Z_i$  et  $k_i$  sont respectivement les impédances et les nombres d'onde caractéristiques des différents milieux.  $Z_i$  et  $k_i$  sont liés à la célérité complexe par :

$$Z_i = \rho_i v_{\phi(i)}^* \qquad i \in \{0, 1\}$$
(5.39)

et les nombres d'ondes :

$$k_{i} = \frac{\omega}{v_{\phi(i)}^{*}} = -\jmath \alpha_{i} + \frac{\omega}{v_{\phi(i)}^{*}} \qquad i \in \{0, 1\}$$
(5.40)

avec  $\alpha_i$  et  $\omega$  respectivement l'atténuation dans les milieux correspondant et la pulsation de l'onde.

On peut définir les coefficients de réflexion  $r_{01}^{\nu}$  et de transmission  $t_{01}^{\nu}$  en terme de ratios de vitesses particulaires  $\nu_i$  dans les différents milieux i par :

$$r_{01}^{\nu} = \frac{\nu_0^-}{\nu_0^+} \tag{5.41}$$

$$t_{01}^{\nu} = \frac{\nu_1^+}{\nu_0^+} \tag{5.42}$$

Dans les équations ci-dessus l'indice 01 signifie que ces coefficients sont déterminés pour une onde se propageant du milieu 0 vers le milieu 1. Ce jeu de notation est nécessaire car les coefficients de réflexion et de transmission dépendent du sens de propagation de l'onde.

Il est nécessaire d'introduire des équations supplémentaires, les équations de continuité à l'interface, pour pouvoir résoudre le système constitué par les relations 5.35 à 5.38.

Ces conditions de continuité dépendent de la qualité de l'adhésion. Pour des milieux parfaitement assemblés il est d'usage d'imposer :

$$\nu_0(0) = \nu_1(0) \tag{5.43}$$

$$\tau_0(0) = \tau_1(0) \tag{5.44}$$

Nous obtenons ainsi une expression des coefficients de réflexion et de transmission en fonction des impédances acoustiques  $Z_i$  des différents milieux i:

$$r_{01}^{\nu} = \frac{\nu_0^-}{\nu_0^+} = \frac{Z_0 - Z_1}{Z_0 + Z_1} \tag{5.45}$$

$$t_{01}^{\nu} = \frac{\nu_1^+}{\nu_0^+} = \frac{2\,Z_0}{Z_0 + Z_1} \tag{5.46}$$

À partir de la relation 5.10 on peut décrire de la même manière les coefficients de réflexion et de transmission de la contrainte à partir des relations liant les vitesses de

déplacement particulaire aux contraintes :

$$r_{01}^{\sigma} = \frac{\sigma_0^-}{\sigma_0^+} = \frac{Z_1 - Z_0}{Z_0 + Z_1} \tag{5.47}$$

$$t_{01}^{\sigma} = \frac{\sigma_1^+}{\sigma_0^+} = \frac{2Z_1}{Z_0 + Z_1} \tag{5.48}$$

Les coefficients de réflexion et de transmission en énergie peuvent aussi être obtenus à partir des relations 5.45 à 5.48 :

$$P_r \approx r_{01}^{\nu} r_{01}^{\sigma} = \left(\frac{Z_0 - Z_1}{Z_0 + Z_1}\right)^2 \tag{5.49}$$

$$P_t \approx t_{01}^{\nu} t_{01}^{\sigma} = \frac{4 Z_0 Z_1}{(Z_0 + Z_1)^2}$$
(5.50)

Par la suite nous avons choisi de conserver uniquement la description du coefficient de réflexion **en terme de contraintes** que nous définissons par :

$$r_{01} = r_{01}^{\sigma} = \frac{Z_1 - Z_0}{Z_0 + Z_1} \tag{5.51}$$

## 5.1.5. Coefficient de réflexion et de transmission : cas d'un multicouche parfaitement assemblé

Précédemment, nous avons présenté un modèle permettant de calculer les coefficients de réflexion et de transmission d'une onde élastique sur une interface unique. Dans le cas de la conception d'un dispositif ultrasonore, plusieurs interfaces seront rencontrées (correspondant aux différents empilements du capteur) et des milieux multicouches doivent être considérés, ce qui multiplie le nombre d'équations à résoudre. Pour palier ces lourdeurs mathématiques de résolution de systèmes, différentes méthodes ont été mises en places (méthode matricielle, impédance ramenée, méthode de Stroh...).

Nous allons présenter brièvement le principe de deux de ces méthodes. Ces deux outils seront ensuite mis en œuvre pour modéliser la propagation d'une onde dans un milieu multicouche en supposant l'adhérence parfaite puis non parfaite.

## 5.1.5.1. Méthode matricielle

L'écriture matricielle permet de décrire la propagation de l'onde à travers un milieu multicouche de manière plus aisée (figure 5.9).

Lorsqu'une onde se propage dans un milieu homogène d'impédance acoustique  $Z_1$ , les contraintes et les déplacements sur deux plans d'ondes placés en  $x_0$  et  $x_1$  sont liés par la relation suivante (avec  $\theta_1 = k_1 (x_1 - x_0)$ ) :

$$\begin{pmatrix} \sigma(x_0) \\ \nu(x_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta_1 & -\jmath Z_1 \sin \theta_1 \\ -\jmath \frac{\sin \theta_1}{Z_1} & \cos \theta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma(x_1) \\ \nu(x_1) \end{pmatrix}$$
(5.52)



FIGURE 5.9.: Conventions utilisées pour la méthode matricielle.

avec l'impédance caractéristique :

$$Z_1 = \rho_1 \, v_{\phi(1)}^* \tag{5.53}$$

et le nombre d'onde :

$$k_1 = \frac{\omega}{v_{\phi(1)}^*} = -j \,\alpha_1 + \frac{\omega}{v_{\phi(1)}} \tag{5.54}$$

Nous pourrons donc traduire la propagation entre les deux extrémités d'une couche d'épaisseur finie par l'utilisation d'une telle matrice, et ce pour toutes les couches du multicouche.

Dans le cas d'un assemblage de couches, si chaque couche est parfaitement solidaire de la suivante, les contraintes et vitesses particulaires sont continues à la traversée de chaque interface. De ce fait, la modélisation de la propagation se résume à effectuer le produit de telles matrices.

#### 5.1.5.2. Impédance ramenée

Une méthode alternative utilise la notion d'impédance ramenée. Elle consiste à modéliser le comportement d'une partie du multicouche par un milieu semi infini d'impédance équivalente appelée impédance ramenée. L'impédance ramenée se calcule de telle sorte à obtenir les mêmes coefficients de réflexion et de transmission en entrée-sortie. Le problème se ramène ainsi au cas de deux milieux semi-infinis.

La procédure pour calculer l'impédance ramenée est itérative. Pour un multicouche à modéliser, elle consiste à partir du dernier milieu semi infini en sortie du multicouche et à revenir progressivement vers le milieu d'entrée.

Dans le cas d'une couche de milieu 1 entourée par deux milieux semi infinis 0 et 2 (figure 5.10), l'impédance ramenée notée  $Z_{01}$  s'obtient par :

$$Z_{01} = -\frac{\sigma(x_0)}{\nu(x_0)} = Z_1 \frac{1 + r_{12} \exp(-2 \jmath \theta_1)}{1 - r_{12} \exp(-2 \jmath \theta_1)}$$
(5.55)

Avec  $r_{12}$  le coefficient de réflexion entre les milieux 1 et 2, l'impédance caractéristique du milieu 1 notée  $Z_1$  et  $\theta_1 = k_1 e_1$  où  $e_1$  est l'épaisseur du milieu 1.



FIGURE 5.10.: Conventions utilisées pour la détermination de l'impédance ramenée  $Z_{01}$  du milieu 2 dans le plan situé en  $x_0$ .

# 5.1.5.3. Application : calcul du coefficient de réflexion pour assemblage de 4 couches parfaitement assemblées

Quand nous nous trouvons en présence d'un milieu constitué d'un grand nombre de couches (et donc d'interfaces), nous devons poser pour chaque milieu des contraintes et déplacements d'amplitudes arbitraires se propageant dans les deux directions. Puis nous devons résoudre les conditions aux limites pour chaque interface afin de relier à l'onde incidente les amplitudes des ondes globalement réfléchies et transmises par le multicouche. Cette méthode est généralement très lourde à utiliser car elle demande la résolution d'un grand nombre d'équations, on préfère généralement utiliser les méthodes matricielles et d'impédance ramenée.

Nous donnons ici un exemple d'application de la méthode matricielle pour un matériau multicouche composé de deux milieux (1 et 2) pris en sandwich entre deux milieux semi-infinis 0 et 3 (figure 5.11).



FIGURE 5.11.: Conventions utilisées pour la description de la propagation dans un milieu multicouche.

$$\begin{pmatrix} \sigma(x_0^+)\\\nu(x_0^+) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta_1 & -\jmath Z_1 \sin\theta_1\\ -\jmath \frac{\sin\theta_1}{Z_1} & \cos\theta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma(x_1^-)\\\nu(x_1^-) \end{pmatrix}$$
(5.56)

$$\begin{pmatrix} \sigma(x_1^+)\\\nu(x_1^+) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta_2 & -\jmath Z_2 \sin\theta_2\\ -\jmath \frac{\sin\theta_2}{Z_2} & \cos\theta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma(x_2^-)\\\nu(x_2^-) \end{pmatrix}$$
(5.57)

avec

$$\begin{pmatrix} \sigma(x_0^-) \\ \nu(x_0^-) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma(x_0^+) \\ \nu(x_0^+) \end{pmatrix}$$
(5.58)

$$\begin{pmatrix} \sigma(x_1^-) \\ \nu(x_1^-) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma(x_1^+) \\ \nu(x_1^+) \end{pmatrix}$$
(5.59)

$$\begin{pmatrix} \sigma(x_2^-)\\\nu(x_2^-) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma(x_2^+)\\\nu(x_2^+) \end{pmatrix}$$
(5.60)

$$\begin{pmatrix} \sigma(x_0^-)\\\nu(x_0^-) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta_1 & -\jmath Z_1 \sin\theta_1\\ -\jmath \frac{\sin\theta_1}{Z_1} & \cos\theta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta_2 & -\jmath Z_2 \sin\theta_2\\ -\jmath \frac{\sin\theta_2}{Z_2} & \cos\theta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma(x_2^+)\\\nu(x_2^+) \end{pmatrix}$$
(5.61)

Nous appliquons maintenant la méthode des impédances ramenées sur le multicouche précédent.

La relation qui traduit le coefficient de réflexion à l'interface entre les milieux 2 et 3 :

$$r_{23} = \frac{Z_3 - Z_2}{Z_3 + Z_2} \tag{5.62}$$

À partir de cette relation nous calculons l'impédance ramené<br/>e $\mathbb{Z}_{12}$  :

$$Z_{12} = Z_2 \frac{1 + r_{23} \exp(-2 \jmath \theta_2)}{1 - r_{23} \exp(-2 \jmath \theta_2)}$$
(5.63)

Ensuite nous exprimons la relation qui traduit le coefficient de réflexion à l'interface entre les milieux 1 et 2 :

$$r_{12} = \frac{Z_{12} - Z_1}{Z_{12} + Z_1} \tag{5.64}$$

Nous obtenons l'impédance ramenée  $Z_{01}$  à partir de l'expression de  $r_{12}$ :

$$Z_{01} = Z_1 \frac{1 + r_{12} \exp(-2 \jmath \theta_1)}{1 - r_{12} \exp(-2 \jmath \theta_1)}$$
(5.65)

et enfin les coefficients de réflexion dans le plan situé en  $x_0$ :

$$r_{01} = \frac{Z_{01} - Z_0}{Z_{01} + Z_0} \tag{5.66}$$

Cette sous-section montre qu'il est possible d'obtenir, à partir des modèles de propagation multicouche, l'expression d'un coefficient de réflexion. La complexité mathématique est croissante par rapport à un assemblage comportant une seule interface. Cette expression postule cependant que les couches soient parfaitement assemblées.

Nous avons présenté un modèle permettant de calculer les coefficients de réflexion et de transmission d'une onde élastique se propageant dans un milieu multicouche parfaitement assemblé. Dans la section suivante, nous allons enrichir ce modèle afin de prendre en compte des conditions glissantes (adhérence non parfaite) entre les couches.

## 5.2. Modélisation acoustique de la qualité d'une interface

Nous allons exposer un modèle de propagation d'onde qui tient compte d'une adhérence non parfaite (glissement) entre les couches. Après avoir donné une explication physique des interactions se produisant à l'interface de deux matériaux lors de leur mise en contact, nous donnerons les conditions de frontières à appliquer aux ondes élastiques traversant des interfaces solides/solides et solides/fluides, pour calculer leurs coefficients de réflexions et de transmission. Nous détaillerons successivement la propagation dans des milieux bicouche et multicouche munis de ces conditions aux frontières, afin de donner les expressions des coefficients de réflexion et de transmission dans le cas d'interfaces soumises à un glissement.

## 5.2.1. Description de l'interface

Quand on met en contact les surfaces planes de deux matériaux, leurs atomes ou molécules peuvent s'interpénétrer, il y a alors création d'une interphase par un phénomène diffusion.

Ce cas est cependant relativement rare. Dans un grand nombre d'autres cas, et notamment dans le cas solide/liquide, les molécules du liquide ont tendance à rester à distance des atomes du solide et une couche de faible densité se crée à l'interface. Ce phénomène de déplétion moléculaire a été mis en évidence par des études en dynamique moléculaire [9], et par des mesures [47], il est étroitement lié à l'hydrophobicité du solide.

Cette couche de faible densité facilite le glissement du fluide sur la surface et doit être prise en compte lors de l'établissement des conditions de continuité qui seront utilisées en acoustique. Une description microscopique des interactions entre cette couche de fluide et la surface d'un solide, basée sur la notion de mobilité moléculaire initiée par EINSTEIN, a été proposée par TOLSTOI puis complétée notamment par FRENKEL puis BLAKE [49, 53, 14]. Celle-ci est explicitée dans l'annexe A.

<u>Remarque</u> : Un grand nombre d'études acoustiques de l'adhésion considèrent qu'une couche viscoélastique de faible épaisseur est présente à l'interface. Cette couche représente en général « la colle » utilisée pour assembler les deux solides. Les zones de déplétions aux interfaces des deux solides ne sont pas prises en compte.
## 5.2.2. Conditions de continuité à l'interface solide/solide

En 1980, SCHOENBERG propose un modèle de description de la qualité d'une interface entre deux couches [137]. Ce modèle fait intervenir la notion de condition de saut de déplacements à l'interface d'intérêt. Il est basé sur deux hypothèses :

- il y a toujours continuité des contraintes de part et d'autre de l'interface (principe des actions réciproques).
- il existe une relation de proportionnalité entre les contraintes et le déplacement.

Ce modèle fût notamment appliqué pour étudier le collage de deux plaques d'aluminium [116].

Puis en 1991, ROKHLIN propose un modèle de description des interactions des ondes élastiques à l'interface entre deux solides [129]. Il part du principe qu'à l'échelle microscopique, on peut considerer l'interface entre deux solides comme une interphase. Cette interphase peut être approximée par une couche viscoélastique possédant des propriétés qui dépendent de la microstructure de l'interphase. C'est pourquoi un modèle multicouche basé sur les matrices de transfert est proposé. Un système matriciel permet de relier les vitesses particulaires (ou les déplacements) ainsi que les contraintes au niveau d'une interface comprise entre deux solides. Ces relations peuvent être interprétées comme l'expression des conditions de frontière à l'interface entre les deux couches solides.



FIGURE 5.12.: Représentation d'une interface entre deux milieux 0 et 1 selon le système de coordonnées utilisé.

Dans le cas où la longueur d'onde dans la couche interfaciale est plus importante que l'épaisseur de celle-ci et qu'on se place dans le cas d'une onde en incidence normale, on trouve les mêmes relations que celles proposées par Schoenberg (selon le référentiel de la figure 5.12) :

$$\sigma_{xx}^0 = \sigma_{xx}^1 = \sigma_{xx} \tag{5.67}$$

$$\sigma_{xy}^0 = \sigma_{xy}^1 = \sigma_{xy} \tag{5.68}$$

$$\sigma_{xx} = k_n \cdot \left[ u_x^1 - u_x^0 \right] \tag{5.69}$$

$$\sigma_{xy} = k_t \cdot \left[ u_y^1 - u_y^0 \right] \tag{5.70}$$

Avec  $\sigma_{xx}^i$  et  $\sigma_{xy}^i$  respectivement les contraintes normales et tangentielles à l'interface, dans le milieu i ( $i \in \{0, 1\}$ ). Les déplacements normaux et tangentiels à l'interface sont représentés par  $u_x^i$  et  $u_y^i$ .  $k_n$  et  $k_t$  sont respectivement des constantes caractéristiques du glissement à l'interface.

## 5.2.3. Conditions de continuité à l'interface solide/fluide

Le principe des actions réciproques étant admis, les contraintes sont également continues à l'interface. La condition de mauvaise adhérence est décrite par le glissement du fluide sur l'interface, et par un saut de vitesses particulaires plutôt que de déplacements particulaires comme dans le cas de l'interface solide/solide. L'utilisation de la vitesse particulaire plutôt que le déplacement particulaire est en accord avec les études menées en rhéologie.

Ces conditions avec glissement sont exposées par les relations ci-dessous :

$$\sigma_{xy}^0 = \sigma_{xy}^1 = \sigma_{xy} \tag{5.71}$$

$$\sigma_{xy} = k'_t \left[ \frac{\partial u^1_y}{\partial t} - \frac{\partial u^0_y}{\partial t} \right]$$
(5.72)

$$=k_{t}'\left(\nu_{y}^{1}-\nu_{y}^{0}\right)$$
(5.73)

$$\sigma_{xx}^0 = \sigma_{xx}^1 = \sigma_{xx} \tag{5.74}$$

$$\sigma_{xx} = k'_n \left[ \frac{\partial u_x^1}{\partial t} - \frac{\partial u_y^0}{\partial t} \right]$$
(5.75)

$$=k_{n}'\left(\nu_{x}^{1}-\nu_{x}^{0}\right)$$
(5.76)

 $\sigma_{xy}^i$ ,  $u_y^i$  et  $\nu_y^i$  représentent respectivement la contrainte tangentielle, le déplacement tangentiel et la vitesse particulaire tangentielle à l'interface, dans le milieu i (i = 0 ou 1).  $\sigma_{xx}^i$ ,  $u_x^i$  et  $\nu_x^i$  représentent respectivement la contrainte normale, le déplacement normal et la vitesse particulaire normale à l'interface.  $k'_t$  et  $k'_n$  sont respectivement les constantes caractéristiques du glissement tangentiel et normal.

# 5.2.4. Généralisation des conditions de continuité aux interfaces solide/solide et solide/fluide

Les descriptions des interfaces solide/solide et solide/fluide ont donc des formulations relativement proches. Pour une excitation harmonique à la pulsation  $\omega$  nous pouvons unifier les deux approches en posant :

$$k_t^* = \frac{k_t}{j\omega} + k_t' \tag{5.77}$$

$$k_n^* = \frac{k_n}{j\omega} + k_n' \tag{5.78}$$

Ainsi la description d'une interface entre un solide et un milieu visco-élastique peut se faire en introduisant un coefficient  $k_t^*$  généralisé et complexe :

$$\sigma_{xy}^0 = \sigma_{xy}^1 = \sigma_{xy} \tag{5.79}$$

$$\sigma_{xy} = k_t^* \left( \nu_y^1 - \nu_y^0 \right) \tag{5.80}$$

Trois conditions d'interface peuvent être simulées à partir du module du coefficient  $k_t^*$ :

- Hypothèse de surface libre :  $||k_t^*|| \to 0$ ,
- Hypothèse de continuité des contraintes et déplacements à travers l'interface :  $||k_t^*|| \rightarrow \infty$ ,
- Hypothèse de glissement :  $0 < ||k_t^*|| < \infty$ .

Avec des notations nous pouvons noter que  $k_t^*$  pourra être un imaginaire pur ou un nombre réel selon la nature du milieu déposé sur le substrat (solide sans propriété visqueuse ou fluide sans propriété élastique).

- Hypothèse de glissement purement fluide :  $k_t^*$  réel.
- Hypothèse de glissement purement solide :  $k_t^*$  imaginaire.

## 5.2.5. Coefficients de réflexion et de transmission : cas du bicouche avec glissement

Nous reprenons les expressions des vitesses particulaires et des déplacements précédents. Nous supposons qu'une onde incidente dans le milieu 0 se réfléchit à l'interface avec un milieu 1.

$$\nu_0(x) = \nu_0^+ \exp(-\jmath k_0 x) + \nu_0^- \exp(\jmath k_0 x)$$
(5.81)

$$\nu_1(x) = \nu_1^+ \exp(-\jmath k_1 x) \tag{5.82}$$

$$\sigma_0(x) = -Z_0 \left( \nu_0^+ \exp(-\jmath k_0 x) - \nu_0^- \exp(\jmath k_0 x) \right)$$
(5.83)

$$\sigma_1(x) = -Z_1 \nu_1^+ \exp(-\jmath k_1 x) \tag{5.84}$$

Les nombres d'ondes pour chaque milieu sont définis par  $k_i = -j \alpha_i + \frac{2 \pi f}{v_i} | i \in 0 \text{ ou } 1;$ avec la célérité de l'onde acoustique  $v_i$ , l'impédance acoustique  $Z_i$  et l'atténuation  $\alpha_i$ dans les milieux considérés.

La résolution des conditions de continuité à l'interface entre les deux milieux, déterminée par les équations 5.79 et 5.80, permet la détermination des coefficients de réflexion et transmission de la vitesse de déplacement. Nous obtenons pour des ondes transversales :

$$r_{01}^{\nu} = \frac{\nu_0^-}{\nu_0^+} = -\frac{k_t^* \left(Z_1 - Z_0\right) - Z_0 Z_1}{k_t^* \left(Z_1 + Z_0\right) + Z_0 Z_1} \tag{5.85}$$

$$t_{01}^{\nu} = \frac{\nu_1^+}{\nu_0^+} = \frac{2k_t^* Z_1}{k_t^* (Z_0 + Z_1) + Z_0 Z_1}$$
(5.86)

On peut décrire de la même manière les coefficients de réflexion et de transmission de la contrainte dont la démonstration est décrite en l'annexe B.

Par la suite nous conserverons uniquement la description du coefficient de réflexion **en terme de contraintes** que nous définissons par :

$$r_{01} = \frac{k_t^* \left( Z_1 - Z_0 \right) - Z_0 Z_1}{k_t^* \left( Z_1 + Z_0 \right) + Z_0 Z_1} \tag{5.87}$$

Nous obtenons les relations connues pour la condition de non glissement à l'interface  $k_t^* \approx \infty$ :

$$r_{01} = \frac{Z_1 - Z_0}{Z_1 + Z_0} \tag{5.88}$$

$$t_{01} = \frac{2Z_1}{Z_0 + Z_1} \tag{5.89}$$

Dans le cas où le glissement peut s'effectuer librement  $k_t^* = 0$ :

$$r_{01} \approx -1 \tag{5.90}$$

$$t_{01} \approx 0 \tag{5.91}$$

La relation 5.87 montre que le coefficient de réflexion peut rendre compte d'un glissement à l'interface. Cependant sa détermination théorique nécessite la connaissance des impédances des milieux rencontrés et des propriétés rhéologiques du film fluide (dépôt) à la pulsation correspondante, ce qui n'est pas envisageable pour notre étude.

## 5.2.6. Notion d'impédance de surface : conséquence sur le coefficient de réflexion

Dans ce qui précède, nous avons abouti à une expression modifiée du coefficient de réflexion (c'est à dire prenant en compte la qualité de l'interface) en partant de considération sur des conditions de continuité. Dans ce qui suit nous allons établir une autre expression modifiée du coefficient de réflexion en partant de considération sur l'impédance acoustique à l'interface. Pour ce faire, nous allons supposer que l'impédance acoustique à l'interface  $Z_{1s}$  peut être décrite comme une fraction de l'impédance acoustique du milieu 1 et par conséquent que  $\tilde{k}$  est compris entre zéro et un. On a donc :

$$Z_{1s} = \tilde{k} \cdot Z_1 \qquad \tilde{k} \in [0, 1] \tag{5.92}$$

Par ailleurs, il nous est possible d'exprimer le coefficient de réflexion à l'interface des deux milieux 0 et 1 par :

$$r_{01} = \frac{Z_{1s} - Z_0}{Z_{1s} + Z_0} = \frac{\tilde{k} Z_1 - Z_0}{\tilde{k} Z_1 + Z_0} \qquad \tilde{k} \in [0, 1]$$
(5.93)

Selon la valeur de  $\tilde{k}$ , le coefficient de réflexion prend des expressions bien connues traduisant différentes conditions d'interface. Celles-ci sont synthétisées dans la table 5.1.

La condition d'interface parfaite  $(\tilde{k} = 1)$  permet de retrouver la définition classique du coefficient de réflexion :

$$r_{01=}\frac{Z_{1s} - Z_0}{Z_{1s} + Z_0} \tag{5.94}$$

Aussi en prenant  $\tilde{k} = 0$ , nous nous trouvons dans la situation de réflexion totale (r = 1). Nous pouvons décrire des conditions d'interfaces intermédiaires lorsque  $\tilde{k}$  est compris entre 0 et 1.

Cas d'adhésion	Adhésion	Adhésion	Adhésion
	parfaite	intermédiaire	nulle
Modèle descriptif : $r = \frac{\tilde{k} Z_1 - Z_0}{\tilde{k} Z_1 + Z_0}$	$\tilde{k} = 1$	$0<\tilde{k}<1$	$\tilde{k} = 0$

TABLE 5.1.: Modèle acoustique du coefficient de réflexion à l'interface entre deux milieux 0 et 1, avec introduction d'un paramètre lié à la qualité d'interface  $\tilde{k}$ .

À partir des équations 5.87 et 5.93, on peut établir le lien entre  $\tilde{k}$  et le module de glissement  $k_t^*$  et se rendre compte que  $\tilde{k}$  est un paramètre en relation avec la qualité d'interface :

$$r_{01} = \frac{Z_{1s} - Z_0}{Z_{1s} + Z_0} = \frac{\tilde{k} Z_1 - Z_0}{\tilde{k} Z_1 + Z_0} = \frac{k_t^* (Z_1 - Z_0) - Z_0 Z_1}{k_t^* (Z_1 + Z_0) + Z_0 Z_1}$$
(5.95)

L'avantage du paramètre  $\tilde{k}$  par rapport au module de glissement  $k_t^*$  est qu'il prend des valeurs bornées entre zéro et un. Dans le cas d'interfaces modèles,  $Z_1$  et  $Z_0$  pourront être déterminées et une mesure du coefficient de réflexion permettra d'en déduire la qualité d'interface (au travers de  $\tilde{k}$ ).

Dans le cas de l'application, l'impédance du dépôt ne pourra être connue pour plusieurs raisons (méconnaissance de la compacité du dépôt et de son épaisseur). Une mesure du coefficient de réflexion ne donnera accès qu'au produit  $\tilde{k} Z_1$  et ne permettra pas de dissocier les conditions de glissement des propriétés du dépôt.

Notons qu'à travers les travaux de ELLIS ET AL. (à une interface « solide/fluide »), nous pouvons relier le module de glissement  $k_t^*$  à la longueur de glissement b utilisée dans la théorie de la mobilité moléculaire (modèle de Tolstoi-Frenkel-Blake exposé dans l'annexe A) par :

$$k_t^* = \frac{\eta}{b} \tag{5.96}$$

avec  $\eta$  la viscosité du fluide.

On peut relier le module de glissement  $k_t^*$  au coefficient  $\hat{k}$  par :

$$\tilde{k} = \frac{1}{1 + \frac{Z_1}{k_t^*}}$$
(5.97)

Au terme de ces considérations, il apparait clairement qu'une mesure absolue de la qualité d'interface ne pourra être obtenue. Cependant, pour des dépôts de même nature, il sera possible d'avoir une évaluation relative des qualités d'interfaces au travers du coefficient de réflexion.

## 5.2.7. Représentation matricielle de la qualité d'interface

Nous cherchons à exprimer les conditions de glissement sous forme matricielle en vue de modéliser la propagation d'onde dans un milieu multicouche constitué de couches qui peuvent glisser les unes sur les autres.



FIGURE 5.13.: Description d'une interface entre deux milieux 0 et 1.

Soient deux plans d'ondes situés de part et d'autre d'une interface placée en  $x_0$  (figure 5.13); les conditions de continuités 5.79 et 5.80 peuvent s'exprimer par la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma(x_0^-)\\\nu(x_0^-) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0\\ \frac{1}{k_t^*} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma(x_0^+)\\\nu(x_0^+) \end{pmatrix}$$
(5.98)

Nous pouvons maintenant aborder la modélisation de la propagation dans un milieu multicouche avec prise en compte de la qualité d'interface.

## 5.2.8. Modélisation de la propagation dans un milieu multicouche avec prise en compte de la qualité d'interface

Nous allons donc introduire la notion de glissement dans la propagation d'une onde dans un milieu multicouche. Nous procéderons comme précédemment, en présentant une méthode matricielle et une méthode de transfert d'impédance.

## 5.2.8.1. Méthode matricielle

Nous reprenons l'exemple précédent d'un matériau multicouche composé de deux milieux (1 et 2) pris en sandwich entre deux milieux semi-infinis (milieux 0 et 3). Comme précédemment la propagation au sein de chaque couche peut s'exprimer par les matrices (figure 5.14).



FIGURE 5.14.: Conventions utilisées pour la description de la propagation dans un milieu multicouche.

$$\begin{pmatrix} \sigma(x_0^+)\\\nu(x_0^+) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta_1 & -\jmath Z_1 \sin\theta_1\\ -\jmath \frac{\sin\theta_1}{Z_1} & \cos\theta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma(x_1^-)\\\nu(x_1^-) \end{pmatrix}$$
(5.99)

$$\begin{pmatrix} \sigma(x_1^+)\\\nu(x_1^+) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta_2 & -\jmath Z_2 \sin\theta_2\\ -\jmath \frac{\sin\theta_2}{Z_2} & \cos\theta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma(x_2^-)\\\nu(x_2^-) \end{pmatrix}$$
(5.100)

Mais, si nous supposons que nous avons maintenant une condition de glissement à l'interface placée en  $x_1$ , les conditions de continuités s'expriment par :

$$\begin{pmatrix} \sigma(x_0^-) \\ \nu(x_0^-) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma(x_0^+) \\ \nu(x_0^+) \end{pmatrix}$$
(5.101)

$$\begin{pmatrix} \sigma(x_1^-)\\\nu(x_1^-) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0\\ \frac{1}{k_t^*} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma(x_1^+)\\\nu(x_1^+) \end{pmatrix}$$
(5.102)

 $\operatorname{et}$ 

$$\begin{pmatrix} \sigma(x_2^-) \\ \nu(x_2^-) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma(x_2^+) \\ \nu(x_2^+) \end{pmatrix}$$
(5.103)

Nous obtenons finalement :

$$\begin{pmatrix} \sigma(x_0^-)\\\nu(x_0^-) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta_1 & -\jmath Z_1 \sin\theta_1\\ -\jmath \frac{\sin\theta_1}{Z_1} & \cos\theta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0\\ \frac{1}{k_t^*} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta_2 & -\jmath Z_2 \sin\theta_2\\ -\jmath \frac{\sin\theta_2}{Z_2} & \cos\theta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma(x_2^+)\\\nu(x_2^+) \end{pmatrix}$$
(5.104)

## 5.2.8.2. Méthode des impédances ramenées

Nous appliquons maintenant la méthode des impédances ramenées sur le même milieu, et la même condition de glissement à l'interface placée en  $x = x_1$ .

De la relation qui définit le coefficient de réflexion à l'interface entre les milieux 2 et 3 :

$$r_{23} = \frac{Z_3 - Z_2}{Z_3 + Z_2} \tag{5.105}$$

Nous calculons l'impédance ramenée  $Z_{12}$ :

$$Z_{12} = Z_2 \frac{1 + r_{23} \exp(-2\jmath\theta_2)}{1 - r_{23} \exp(-2\jmath\theta_2)}$$
(5.106)

Puis, en introduisant la condition de glissement à l'interface :

$$r_{12} = -\frac{k_t^* \left(Z_{12} - Z_0\right) - Z_0 Z_{12}}{k_t^* \left(Z_{12} + Z_0\right) + Z_0 Z_{12}}$$
(5.107)

Nous obtenons ensuite :

$$Z_{01} = Z_1 \frac{1 + r_{12} \exp(-2\jmath\theta_1)}{1 - r_{12} \exp(-2\jmath\theta_1)}$$
(5.108)

et enfin :

$$r_{01} = \frac{Z_{01} - Z_0}{Z_{01} + Z_0} \tag{5.109}$$

## 5.2.9. Simulation d'une de nos expériences

Nous avons établi précédemment qu'il est possible d'obtenir un modèle décrivant la propagation des ondes dans un milieu multicouche et d'y intégrer des conditions de glissement à l'interface. Nous présentons ici une modélisation de nos expériences dans laquelle nous allons illustrer la caractérisation de la qualité d'interface. Le dispositif ultrasonore mis en oeuvre dans cette thèse peut être considéré comme un milieu multicouche. Lorsque ce dispositif est couplé au substrat où adhère un dépôt, les réflexions à l'interface entre le substrat et le dépôt non parfaitement adhéré sont susceptibles d'être interprétées comme un indicateur de la qualité d'adhésion.

Le transducteur ultrasonore employé est composé d'une couche piézoélectrique en niobate de lithium  $(LiNbO_3)$  de 90 µm, d'une électrode inférieure en or (Au) de 100 nm. Une ligne à retard en silice  $(SiO_2)$  de 1 cm est collée à la surface supérieur du cristal piézoélectrique par l'intermédiaire d'une couche de 1 µm d'indium (In). Le transducteur ainsi formé est couplé à une lame d'acier inoxydable de 1 mm (substrat) d'épaisseur par une couche de glucose pur d'épaisseur 5 µm.

Nous considérons jusque-là que toutes ces interfaces bénéficient de conditions de continuités idéales (non glissement). Un fluide simulant un dépôt (du sirop de glucose) est déposé sur la lame d'acier inoxydable. Nous étudions l'interface entre le substrat (en acier inoxydable) et le fluide. La structure modélisée est schématisée par la figure 5.15.



FIGURE 5.15.: Structure multicouche de la configuration de caractérisation d'un encrassement sur un substrat d'acier inoxydable.

Afin de simuler le système expérimental nous devons modéliser l'émission et la réception des ondes acoustiques par la couche piézoélectrique. Nous avons simulé l'impédance électrique du transducteur par un modèle bien connu des acousticiens : le modèle de AULD. Nous devons calculer les impédances ramenées sur les deux faces de la couche piézoélectrique. Nous adopterons donc le modèle de simulation par transfert d'impédances (impédances ramenées). Une fois l'impédance électrique calculée, nous déduisons le coefficient de réflexion du signal électrique sur le transducteur, généralement appelé paramètre  $S_{11}$ , puis calculons sa transformée de Fourier inverse afin d'obtenir le diagramme d'échos dans le temps. Nous représenterons le module de ces échos.

Le résultat de la simulation, présenté sur la figure 5.16, montre les échos successifs dans le multicouche. Plus particulièrement, deux échos à l'interface LAR/substrat d'inox d'amplitude supérieure à -80 dBm ainsi que sept échos à l'interface substrat/fluide visqueux. Quatre qualités d'interface ont été obtenues en prenant un paramètre  $\tilde{k}$  compris entre 0 et 1. L'observation d'un agrandissement au niveau d'un écho à l'interface substrat/fluide montre que différentes amplitudes sont obtenues selon la valeur du paramètre  $\tilde{k}$ .

L'amplitude maximale de cet écho est obtenue pour  $\tilde{k} = 0$ , ce qui correspond à un cas de glissement parfait, soit pour une onde transversale à un cas d'adhésion nulle entre le fluide et le substrat. Cette condition d'interface correspond en fait à la réflexion totale au niveau de l'interface qu'on peut considérer comme la réflexion d'une onde transversale entre le substrat et l'air.

L'amplitude de l'écho réfléchi décroît avec le coefficient  $\tilde{k}$  pour atteindre une amplitude minimale pour  $\tilde{k} = 1$ , correspondant à une interface parfaite (adhésion parfaite entre le substrat et le fluide).

Notons que la variation d'amplitude entre les deux conditions extrêmes d'adhésion



FIGURE 5.16.: Résultats de modélisation de la qualité de l'interface entre un substrat en acier inoxydable et un fluide visqueux par l'intermédiaire d'un paramètre  $\tilde{k}$ .

(adhésion nulle et adhésion parfaite) est faible. En effet, la dynamique observée est de 0,9 dBm. Pour permettre la caractérisation de l'adhésion, il est donc nécessaire d'employer un dispositif capable de mesurer ses grandeurs. C'est pourquoi nous avons réalisé les mesures expérimentales avec un analyseur de réseau garantissant un rapport signal/bruit élevé.

Les résultats de simulation de cette partie montre que la technique ultrasonore est capable de discerner différentes conditions d'interface (modélisées dans notre expérience par un paramètre  $\tilde{k}$ ). Le comportement des réflexions en ondes transversales au niveau de l'interface d'intérêt est conforme aux résultats attendus. L'utilisation de ce modèle dans le cadre de l'évaluation de l'adhésion de différents milieux peut a priori être envisagée. Notons que les propriétés intrinsèques de chaque milieu doivent être connues pour envisager la description de la qualité des interfaces.

## 5.3. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter de manière non exhaustive les bases de la propagation des ondes acoustiques dans différents milieux. Les différents types d'ondes ainsi que les principaux paramètres acoustiques ont été brièvement exposés afin de justifier l'emploi des ondes transversales pour la caractérisation de l'adhésion entre différents milieux. Un aperçu de quelques modèles a été introduit afin de montrer les paramètres déjà étudiés pour décrire la qualité d'une interface. Le coefficient de réflexion semble prometteur quant à la caractérisation de l'adhésion et a déjà été employé pour la caractérisation d'interfaces [88].

Enfin, un modèle original de propagation d'ondes acoustiques, en incidence normale, a été proposé. Sa simulation numérique a été présentée. Elle met en évidence l'effet de la qualité d'interface à partir de l'analyse des ondes réfléchies. Ces résultats de simulation nous ont permis d'établir la faisabilité de la technique ultrasonore envisagée quant à la caractérisation de la qualité d'une interface.

Le chapitre suivant sera consacré au développement de la technique ultrasonore et de la méthodologie employée pour caractériser l'adhésion des milieux mis en œuvre dans cette thèse.

## Description du dispositif de caractérisation ultrasonore

## Sommaire

6.1	Sonde ultrasonore	
	6.1.1 Choix de la fréquence de l'onde ultrasonore	
	6.1.2 Conception des sondes ultrasonores	
6.2	Chaîne de mesure et acquisition	
	6.2.1 Les paramètres S $\dots \dots $	
	$6.2.2  \text{Traitement du signal}  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  $	
6.3	Couplage de la sonde US avec les échantillons 101	
	6.3.1 Dispositif de couplage du transducteur ultrasonore $\ldots \ldots \ldots 102$	
	$6.3.2  \text{Influence du type de couplant}  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  104$	
6.4	Méthodologie de la mesure ultrasonore $\dots \dots \dots$	
	6.4.1 Mesure du coefficient de réflexion	
6.5	Conclusions	

C E chapitre présente le dispositif de caractérisation ultrasonore développé. La technologie du transducteur ainsi que la méthode de mesure employée dans cette thèse sont décrites et mises en oeuvre dans des exemples concrets sur des cas d'adhésion modèles. Une réflexion a été menée afin de déterminer une méthodologie autorisant aussi bien la caractérisation de milieux modèles (solides ou fluides) que de dépôts de protéines laitières. Cette contrainte nous a conduit au développement de différentes méthodes de couplage de la sonde ultrasonore avec les échantillons à caractériser. Les solutions retenues sont détaillées dans ce chapitre.

## 6.1. Sonde ultrasonore

Les sondes ultrasonores utilisées lors des expérimentations sont constituées de deux parties distinctes : un transducteur pour la génération et la réception des ondes ainsi qu'une ligne à retard. Le protocole de conception des sondes US est détaillé dans cette section.

## 6.1.1. Choix de la fréquence de l'onde ultrasonore

Le choix de la fréquence de l'onde générée est crucial. En effet c'est la fréquence de l'onde qui va déterminer l'échelle spatiale d'analyse ou de la zone scrutée par la mesure. Nous avons opté pour une technique de réflectométrie ultrasonore car nous souhaitons interagir avec une zone très localisée de nos échantillons : l'interface entre un substrat et une couche adhésive.

Dans l'optique d'obtenir une information la plus localisée au niveau de cette interface, la profondeur de pénétration de l'onde dans le milieu adhésif doit être évaluée de manière à la minimiser. La profondeur de pénétration  $\delta$  est liée à la fréquence de l'onde par la relation  $\delta = \frac{1}{\alpha} = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}}$ . Or l'augmentation de la fréquence engendre une atténuation plus forte dans les milieux de propagation.

L'interface d'intérêt se situe à l'interface entre un substrat et un milieu adhésif. Par conséquent l'onde doit se propager dans le substrat jusqu'à l'interface avec le milieu adhésif et s'y réfléchir. Elle parcourt donc au moins un aller/retour dans le substrat. Pour que cette condition soit satisfaite, on considère que la longueur d'onde dans le substrat doit être d'au moins de l'ordre de grandeur de l'épaisseur e à traverser ( $\lambda \ge e$ ). Dans le cas d'un substrat en acier inoxydable d'1 mm d'épaisseur, la fréquence minimale remplissant ces conditions, pour une onde transversale, est de 3.1 MHz.

Afin de caractériser de manière très localisée l'interface d'intérêt et ainsi de nous démarquer par rapport aux travaux existant, nous avons retenu les fréquences de travail de 20 MHz, 25 MHz et 75 MHz.

#### 6.1.2. Conception des sondes ultrasonores

Les transducteurs employés pour la génération des ondes transversales sont constitués d'une couche piezoélectrique de niobate de lithium  $(LiNbO_3)$  collée sur un cylindre de silice  $(SiO_2)$ .

Grâce à la réversibilité des effets piézoélectriques, le transducteur peut être utilisé comme émetteur et récepteur d'ondes ultrasonores. En effet, sous l'effet d'une contrainte mécanique exercée sur une tranche de matériau piézoélectrique, des charges électriques apparaissent sur ses faces opposées (polarisation) : c'est l'effet piézoélectrique direct. Réciproquement, lorsqu'on soumet une tranche de matériau piézoélectrique à un champ électrique, celui-ci va se déformer : c'est l'effet piézoélectrique inverse.

L'application d'une tension sinusoïdale aux bornes d'un cristal piézoélectrique génère une perturbation (déformation/relaxation locale du milieu) périodique qui se transmet de proche en proche dans le milieu de propagation. Ce phénomène est appelé propagation acoustique.

L'amplitude de vibration du cristal, et par conséquent l'onde acoustique générée, dépend de la fréquence d'excitation. On la choisit de façon à ce que le cristal résonne. Cette fréquence de résonance est liée au matériau piezoélectrique et aux caractéristiques géométriques du transducteur.

La fréquence de résonance est liée à l'épaisseur du cristal piezo électrique par :

$$e = \frac{\lambda}{2} = \frac{v_p}{2 \cdot f} \tag{6.1}$$

avec e: l'épaisseur de la couche piézoélectrique [m],  $\lambda$ : la longueur d'onde [m], f: la fréquence de l'onde [Hz] et  $v_p$ , la vitesse de phase dans le milieu piezoélectrique [m · s<sup>-1</sup>].

Afin d'obtenir des transducteurs en  $LiNbO_3$  générant des ondes transversales à des fréquences de résonance centrales respectives de 20 MHz, 25 MHz et 75 MHz, il faut que leurs épaisseurs respectives soient de 113 µm, 90 µm et de 30 µm.

L'épaisseur très faible des transducteurs nous oblige à les réaliser selon un procédé de fabrication par amincissement. Le matériau piézoélectrique cylindrique brut (en  $LiNbO_3$ ) est d'abord collé par diffusion d'indium sur un substrat cylindrique appelé ligne à retard (en SiO2). Préalablement un dépôt de chrome d'environ 100 Å est effectué sur les deux surfaces à assembler dans le but de permettre une bonne adhérence de l'indium. Le cristal est ensuite aminci manuellement jusqu'à l'épaisseur souhaitée. Finalement une électrode d'or d'environ 100 Å d'épaisseur est déposée. Elle servira d'électrode de masse. La couche d'Indium constitue quant à elle l'électrode signal, encore appelée point chaud.

L'épaisseur de la ligne à retard en  $SiO_2$  (1 cm) est déterminée de façon à ce que l'écho électrique ne soit pas confondu avec les échos acoustiques provenant des réflexions aux interfaces.



FIGURE 6.1.: Représentation d'une sonde ultrasonore (pastille piézoélectrique en  $LiNbO_3$  + ligne à retard en  $SiO_2$ .

Les sondes ultrasonores ainsi réalisées sont donc composées de deux parties, représentées sur la figure 6.1 :

• La partie génération de l'onde ultrasonore : Le transducteur constitué par le matériau piézoélectrique  $(LiNbO_3)$ .

• La partie ligne à retard en silice  $(SiO_2)$ .

Plusieurs sondes ultrasonores ont été fabriquées dans le but de pouvoir générer des ondes transversales en incidence normale aux fréquences de :

- 20 MHz.
- 25 MHz.
- 75 MHz.

## 6.2. Chaîne de mesure et acquisition

La chaîne d'acquisition, schématisée sur la figure 6.2, permet la mesure ultrasonore. Une sonde ultrasonore est connectée à un analyseur de réseau. Les signaux provenant de ce dernier sont ensuite traités afin d'obtenir les paramètres acoustiques souhaités.

- L'analyse effectuée est une analyse fréquentielle sur une bande de fréquences qu'on choisit autour de la fréquence de résonance du transducteur (dans notre cas 20 MHz, 25 MHz ou 75 MHz). Un générateur de signaux sinusoïdaux excite le transducteur pour le faire vibrer et donc générer l'onde ultrasonore. Le transducteur utilisé étant un matériau piézoélectrique, les ondes réfléchies sont reconverties en un signal électrique mesuré par l'analyseur de réseau. Ce signal contient les informations sur les ondes réfléchies aux interfaces entre chaque couche. Il est sauvegardé et sera interprété par la suite en effectuant un traitement du signal.
- Afin de pouvoir obtenir l'affichage des échos correspondant aux réflexions dans les différents milieux traversés en fonction du temps, un traitement du signal est réalisé.



FIGURE 6.2.: Schéma de principe de la chaîne de mesure ultrasonore.

#### 6.2.1. Les paramètres S

L'analyseur de réseau, dont le synoptique de fonctionnement est décrit sur la figure 6.3, permet la mesure des paramètres S. Un générateur délivre une tension électrique sinusoïdale qui est divisée en deux signaux identiques.



FIGURE 6.3.: Schéma de principe d'un analyseur de réseau.

Un des deux signaux est appliqué sur le transducteur afin de l'exciter, l'autre est utilisé comme signal de référence e(t). La sortie du système de mesure acoustique s(t) est ré-injectée dans l'analyseur de réseau.

Afin d'instaurer un régime d'ondes stationnaires dans le système acoustique, on impose une durée des signaux longue par rapport à leur temps de propagation. Le signal s(t) est le résultat de ces ondes stationnaires. L'amplitude et le déphasage par rapport au signal de référence e(t) dépend de la fréquence d'émission. La mesure de ces deux paramètres (amplitude et déphasage) à une fréquence f permet l'obtention du paramètre S(f). Une durée d'analyse importante des signaux e(t) et s(t) permet de réduire considérablement le bruit de la mesure.

Plus précisément, les signaux e(t) et s(t) sont décalés en fréquence autour d'une fréquence intermédiaire IF puis filtrés dans une bande de fréquence BW pouvant descendre jusqu'à quelques Hertz. Ces deux signaux sont numérisés, la division complexe, s(t)/e(t)est ensuite effectuée. La mesure est répétée pour d'autres fréquences sur une gamme qu'on spécifie autour de la fréquence de résonance du système acoustique. Nous avons alors accès aux versions numérisées des paramètres S du système acoustique.

On peut décrire le comportement électrique d'un système quadripôlaire en utilisant un formalisme basé sur des relations entre les ports d'entrées et de sorties du système (figure 6.4) :

- Le paramètre  $S_{11}$  correspond au rapport entre l'onde électromagnétique réfléchie à l'entrée 1 pour l'onde incidente générée sur l'entrée 1.
- Le paramètre  $S_{22}$  correspond au rapport entre l'onde électromagnétique réfléchie à l'entrée 2 pour l'onde incidente générée sur l'entrée 2.



FIGURE 6.4.: Schéma de principe des paramètres S pour un système quadripôlaire.

- Le paramètre  $S_{12}$  correspond au rapport entre l'onde électromagnétique transmise à la sortie 1 pour l'onde incidente générée sur l'entrée 2.
- Le paramètre  $S_{21}$  correspond au rapport entre l'onde électromagnétique transmise à la sortie 2 pour l'onde incidente générée sur l'entrée 1.

<u>Remarque</u> : Dans notre étude, le paramètre  $S_{11}$  nous permet de déterminer, après traitement du signal, les échos correspondant aux réflexions des ondes acoustiques sur chaque couche. Le traitement du signal consistera à en obtenir une représentation sous forme d'échogramme.

## 6.2.2. Traitement du signal

Pendant la mesure ultrasonore, l'analyseur de réseau (Network analyzer 8753E, Hewlett-Packard) mesure le paramètre  $S_{11}$  en fonction de la fréquence pour une bande de fréquences comprise entre 10 MHz et 30 MHz (pour un transducteur avec une fréquence de résonance à 20 MHz). Le signal électrique  $S_{11}(f)$  provenant de l'analyseur de réseau est numérisé puis stocké sur un disque dur. Les paramètres de mesure ont été choisis de manière à obtenir un incrément de fréquence de 1500 Hz. À ce stade, le signal acquis lors de la mesure est dans le domaine fréquentiel, représenté sur la figure 6.5A. Dans cette configuration nous ne pouvons pas distinguer les différentes contributions des réflexions des ondes au cours du temps.

Afin de visualiser les signaux dans le domaine temporel, une transformée inverse de Fourier est appliquée au signal  $S_{11}(f)$  pour obtenir la réponse impulsionnelle :

$$S_{11}(t) = \mathcal{F}^{-1}(S_{11}(f)) \tag{6.2}$$

Cette opération est réalisée avec l'algorithme de transformée rapide de Fourier (FFT) par programmation en python sous l'environnement de développement scientifique *Spyder*. Suite à ce traitement nous obtenons ce qu'on appelle un échogramme (figure 6.5B) qui représente les différentes réflexions qui se sont produites au cours de la propagation des ondes. C'est à partir de cet échogramme que nous allons extraire les paramètres acoustiques qui nous concernent.

Remarque : La fréquence d'échantillonnage du signal  $S_{11}(t)$  obtenu est de 196,6 MHz.



FIGURE 6.5.: Représentation fréquentielle (partie réelle et imaginaire) du signal acquis par l'analyseur de réseau (A) lors d'une mesure en réflexion et signal temporel associé (module et phase) après traitement du signal (B).

## 6.3. Couplage de la sonde US avec les échantillons

L'application de la technique ultrasonore à la caractérisation de l'adhésion entre un substrat et une couche adhésive nécessite que la sonde ultrasonore (US) soit couplée à l'échantillon de manière répétable pour le caractériser (l'onde ultrasonore doit lui être transmise).

Les ultrasons se propageant peu dans l'air (les ondes transversales ne s'y propagent pas du tout), un milieu couplant doit donc être inséré entre la sonde US et l'échantillon (figure 6.6). Ce milieu doit assurer la transmission de l'onde de part et d'autre de l'interface : on parle alors de couplage.

La comparaison des résultats issus de différentes mesures ultrasonores peut engendrer des erreurs d'interprétation si les mesures n'ont pas été réalisées dans des conditions identiques de couplage. Nous avons pris soin de mettre au point un dispositif permettant un couplage reproductible de la sonde US aux échantillons.

Notre attention s'est particulièrement portée sur :

• Le choix d'un matériau permettant le couplage entre la sonde US et l'échantillon :



FIGURE 6.6.: Couplage entre la sonde ultrasonore et l'échantillon à caractériser.

celui-ci doit permettre la transmission des ondes ultrasonores à l'échantillon. Les ondes employées sont des ondes transversales qui ne peuvent se propager que dans des milieux très visqueux ou solides. De plus, la fréquence très élevée des ondes utilisées (entre 20 MHz et 75 MHz) induit une forte atténuation dans les matériaux. Le matériau couplant doit avoir une faible épaisseur. Nous avons testé deux types de couplages. Un couplage solide réalisé par une couche de cire, et un couplage plus « classique » avec une couche de matériau de forte viscosité, du sirop de glucose,

• La répétabilité de la mesure ultrasonore : Il est impératif de pouvoir contrôler le positionnement de la sonde US par rapport à l'échantillon à caractériser. Cette étape a pour but de limiter fortement les variations d'amplitude et de phase des signaux mesurés, induites par le système de mesure.

#### 6.3.1. Dispositif de couplage du transducteur ultrasonore

Dans le but de contrôler précisément l'épaisseur de couplant entre l'échantillon à caractériser et la sonde US, un dispositif, représenté sur la figure 6.7, a été conçu à partir d'un rhéomètre (AR1000, TA Instruments).

Le principal intérêt d'un tel matériel est le contrôle de la distance d'entrefer, distance entre le plan de référence du rhéomètre et ses outils de mesure rhéologique (cônes, plans...). Le positionnement de la sonde ultrasonore peut être contrôlé après adaptation du rhéomètre à notre dispositif de mesure. Par exemple, si la tête mobile du rhéomètre est positionnée à :

- $10 \ \mu m \pm 1 \ \mu m$  du plan (soit  $10 \ \%$  d'erreur de positionnement).
- 5  $\mu$ m ± 1  $\mu$ m du plan (soit 20 % d'erreur de positionnement).

## 6.3.1.1. Couplage à la cire

La cire étant un matériau solide à température ambiante, il est nécessaire de réaliser le positionnement de la sonde US à température élevée, puis de laisser se solidifier la cire.



FIGURE 6.7.: Principe de couplage de la sonde ultrasonore avec l'échantillon. (A) : La cire est déposée sur la surface de l'échantillon à caractériser et chauffée pour la faire fondre. (B) : Le transducteur est amené à une distance de quelques micromètres de la surface de l'échantillon puis la cire est refroidie.

Notre choix s'est porté sur de la cire dentaire (Modelling Wax Cire Pinnacle, DENTSPLY) disponible sous la forme de plaques uniformes de 3 mm d'épaisseur.

Le principe de couplage peut être synthétisé en quatre étapes :

- 1. Le placement d'une plaque de cire d'un cm<sup>2</sup> sur la surface inférieure de l'échantillon à caractériser,
- 2. La fonte de la cire par élévation de température grâce à un plan chauffant,
- 3. Le positionnement, grâce au rhéomètre, de la sonde US à une distance déterminée très proche de la surface de l'échantillon, de telle sorte que la sonde « baigne » dans la cire,
- 4. Le refroidissement rapide de la cire afin de la figer dans son état solide.

Le passage de l'état liquide à l'état solide de la cire se produit assez rapidement. Or le positionnement de la sonde US (fixée sur la tête mobile du rhéomètre) s'effectue très lentement. Pour permettre à la cire de rester à l'état liquide jusqu'à ce que la sonde US « baigne » dans celle-ci, un dispositif porte échantillon chauffant a été conçu. Il comporte des canaux internes qui permettent l'écoulement du fluide caloporteur à la température désirée. Le contrôle de la température du fluide est obtenu par bain-marie. Le dispositif porte échantillon joue également un rôle dans le centrage de l'échantillon par rapport à la sonde ultrasonore. La température de fonte de la cire est obtenue à 80 °C. Grâce au contrôle très précis du positionnement de la tête mobile du rhéomètre, la sonde US peut être amené à une distance micrométrique de la surface de l'échantillon.

Lorsque la sonde US est amenée à la distance désirée, la cire est refroidie afin de la rendre solide par un fluide à 5 °C s'écoulant dans le porte échantillon. On peut alors relever la tête mobile pour effectuer les mesures (figure 6.8).



FIGURE 6.8.: Sonde US couplée à la cire à un substrat en acier inoxydable.

## 6.3.1.2. Couplage avec du sirop de glucose brut

Le couplage de la sonde US à un matériau solide peut se faire par un fluide de forte viscosité. Nous avons ici utilisé un sirop de glucose. Le principe de couplage entre le transducteur et l'échantillon peut être synthétisé en deux étapes :

- 1. Le dépôt d'une goutte de sirop de glucose brut sur la surface inférieure de l'échantillon à caractériser,
- 2. Le positionnement, grâce au rhéomètre, de la sonde US à une distance déterminée très proche de la surface de l'échantillon, de telle sorte que la sonde « baigne » dans le sirop de glucose.

## 6.3.2. Influence du type de couplant

Sur le plan purement pratique, les deux types de couplage diffèrent essentiellement par la solidité de l'assemblage :

- Couplage à la cire : L'emploi de la cire comme couplant permet de réaliser un couplage solidaire entre la sonde US et le substrat. Dans ce cas l'ensemble constitué par la sonde US et l'échantillon peut être manipulé ce qui permet des mesures en configuration inversée (figure 6.9A),
- Couplage au glucose : L'emploi du sirop de glucose brut comme couplant ne permet pas de réaliser un couplage solidaire entre la sonde US et l'échantillon. Il n'est pas possible de retirer l'ensemble du rhéomètre sans désolidariser la sonde US du



FIGURE 6.9.: Types de configuration de mesures : (A) couplage à la cire. (B) couplage au sirop de glucose.

substrat à caractériser. Dans cette configuration, représentée sur la figure 6.9B, il n'est plus possible de déplacer l'échantillon.

Dans cette thèse nous avons utilisé ces deux types de couplant dont le choix est discuté dans le chapitre 8.

## 6.4. Méthodologie de la mesure ultrasonore

Lors du développement de la technique ultrasonore, nous avons caractérisé différents milieux sous différentes conditions. Certains milieux ont été caractérisés directement sur la ligne à retard de la sonde US (figure 6.11) et d'autres sur différents substrats (en verre ou acier inoxydable). Nous allons présenter les deux configurations et les deux types d'échogrammes correspondants. La propagation des ondes ultrasonores évoluant en fonction des propriétés de milieux, chaque mesure ultrasonore est réalisée en relevant la température. Celle-ci est évaluée par une sonde K placée dans l'adhésif au niveau de l'interface d'intérêt (figure 6.13).

La chaine de mesure complète est constituée de plusieurs dispositifs représentés sur la figure 6.10 :

- L'analyseur de réseau et un ordinateur associé pour acquérir les signaux.
- Un rhéomètre pour le couplage de la sonde US associée à un ordinateur pour le piloter.
- Deux bains-marie pour alimenter le plan chauffant du rhéomètre (un à 5 °C et l'autre à 80 °C).
- Une sonde de température avec centrale d'acquisition.



FIGURE 6.10.: Chaine de mesure ultrasonore mise en place.

## 6.4.1. Mesure du coefficient de réflexion

## 6.4.1.1. Configuration de mesure directe sur la ligne à retard

Cette configuration (présentée sur la figure 6.11) est la plus simple puisque la mesure est directe, le fluide à caractériser est en contact direct avec la ligne à retard. Comme la zone d'intérêt se situe à l'interface entre la ligne à retard et le fluide, nous nous intéressons aux réflexions des ondes qui se produisent à cette interface.

L'échogramme permet la visualisation des différents aller/retour (échos) dans la ligne à retard (figure 6.12).

Pour une amplitude d'onde incidente  $A_0$ , les amplitudes des échos successifs sont donnés par  $A_0 r_1^{(1)}$ ,  $A_0 r_2^{(1)}$  et  $A_0 r_3^{(1)}$ . Les coefficients de réflexion associés sont exprimés de manière théorique par les relations :

$$r_1^{(1)} = K r_{12} t_{10} \exp(-2 d_1 \alpha_1) \tag{6.3}$$

$$r_2^{(1)} = K r_{12}^2 r_{10} t_{10} \exp(-4 d_1 \alpha_1)$$
(6.4)

$$r_3^{(1)} = K r_{12}^3 r_{10}^2 t_{10} \exp(-6 d_1 \alpha_1)$$
(6.5)

Où l'atténuation dans le milieu 1 est noté  $\alpha_1$  et son épaisseur  $d_1$ . Avec  $r_{12}$  le coefficient de réflexion entre la ligne à retard et le milieu 2 (selon le cas fluide ou air). Le coefficient de réflexion à l'interface entre la ligne à retard et le transducteur est notée  $r_{10}$ . La conversion électromécanique du transducteur est exprimée par  $K t_{10}$ .

Afin de caractériser un milieu avec notre technique ultrasonore, une mesure de référence est nécessaire. Elle consiste à effectuer une mesure « à vide » : la ligne à retard est chargée



FIGURE 6.11.: Schéma de mesure ultrasonore réalisée directement sur la ligne à retard (LAR).

par de l'air. Cette mesure de référence sert à déterminer les facteurs  $K t_{10}$  présents dans les expressions des signaux réfléchis.

Pour expliciter la méthode de mesure employée, les étapes permettant la caractérisation d'un fluide sont exposées dans ce qui suit.

Ainsi, l'échogramme, de la figure 6.12(D1), montre trois échos qui correspondent au fond de la ligne à retard. Plus précisément, deux signaux sont superposés :

- Le signal en pointillés bleus représente une mesure ultrasonore de référence réalisée avec la ligne à retard surmontée d'air,
- Le signal en trait continu rouge représente une mesure ultrasonore réalisée avec le transducteur surmonté d'un milieu adhésif.

<u>Remarque</u> : On peut remarquer également la présence d'échos indésirables (représentés en rouge sur l'échogramme) correspondant à des ondes longitudinales générées par conversion de modes.

Sur la figure 6.12(D1), trois échos dans la ligne à retard sont représentés ainsi qu'un agrandissement autour du premier écho (figure 6.12(D2)). Nous pouvons exploiter le retard et l'amplitude de ces échos.

**6.4.1.1.1. Exploitation du retard** On utilise la relation qui lie le temps de parcours de l'onde avec sa vitesse de propagation dans le milieu. Dans la silice, la vitesse de propagation d'une onde transversale est de  $v_{silice}^T = 4100 \text{ ms}^{-1}$ . Si on observe un écho à un temps  $t_1 = 5.37 \text{ }\mu\text{s}$  et un second écho à un temps  $t_2 = 10.74 \text{ }\mu\text{s}$ , on peut obtenir la distance séparant la pastille de niobate de lithium et l'interface entre la ligne à retard et



FIGURE 6.12.: Echogramme obtenu expérimentalement lors de la caractérisation de deux milieux (air et adhésif) directement sur la ligne à retard (LAR).

l'air. Cette distance correspond à l'épaisseur de la ligne à retard notée  $d_1$ :

$$d_1 = \frac{(t_2 - t_1) \cdot v_{silice}^T}{2} = 1, 1 \text{ cm}$$
(6.6)

Ceci est le principe de l'écho-localisation ultrasonore couramment employée dans le domaine médical et du contrôle non destructif (CND).

**6.4.1.1.2. Exploitation de l'amplitude** Dans le cadre de notre étude nous nous intéressons plus particulièrement à l'évolution du coefficient de réflexion à l'interface d'intérêt. Pour cela, nous focalisons notre attention sur l'amplitude des différents échos de ligne à retard (LAR). La figure 6.12(D2) représente un agrandissement de l'amplitude du premier écho de fond de ligne à retard.

Les deux signaux sont dissociés et possèdent des amplitudes de -28,84 dBm et de -29,13 dBm (le différentiel d'amplitude entre les deux signaux est très faible, il correspond à 1.2 mV). Ces deux signaux sont associés respectivement à la réflexion à l'interface LAR/air et LAR/adhésif.

L'obtention du coefficient de réflexion à l'interface entre la ligne à retard en silice  $(SiO_2)$  et le milieu adhésif s'obtient en calculant le rapport entre l'amplitude obtenue pour l'adhésif à caractériser et l'amplitude de référence (déterminée avec l'air). En effet dans le cas de l'air le coefficient de réflexion  $r_{12}$  est connu et vaut -1 puisque l'impédance caractéristique de l'air pour des ondes transversales est nulle.

Le coefficient de réflexion, déterminé à partir de l'équation 6.3, s'exprime alors à l'interface LAR/air par :

$$|r_1^{(1)^{ref}}| = |-K t_{10} \exp(-2 d_1 \alpha_1)|$$
(6.7)

À partir de ces relations nous pouvons exprimer  $r_1^{(1)^{adh}}$  par :

$$|r_1^{(1)^{adh}}| = |-K t_{10} r_{12} \exp(-2 d_1 \alpha_1)|$$
(6.8)

À partir de  $r_1^{(1)^{adh}}$  et  $r_1^{(1)^{ref}}$  on peut exprimer le coefficient de réflexion  $r_{12}$  à partir du rapport :

$$\frac{|r_1^{(1)^{adh}}|}{|r_1^{(1)^{ref}}|} = r_{12} \tag{6.9}$$

Les coefficients de réflexion  $r_2^{adh}$  et  $r_3^{adh}$  sont déterminés en suivant la même méthode.

Dans notre exemple, le coefficient de réflexion associé au milieu adhésif est  $r_1^{adh} = 0,96$ . Plus le coefficient de réflexion est proche de 1, plus la réflexion est importante. C'est ce paramètre acoustique que nous exploitons dans le cadre de cette thèse.

#### 6.4.1.2. Configuration de mesure indirecte à travers un substrat

La caractérisation de l'adhésion d'une couche adhésive sur un substrat nécessite le couplage de la sonde US avec le substrat. Cette configuration de mesure (présentée sur la figure 6.13) exige quelques attentions particulières.

Nous cherchons à établir une corrélation entre des paramètres acoustiques et la qualité d'une interface. Lors du couplage de la sonde US avec le substrat, nous apportons deux interfaces supplémentaires liées à ce couplage. Or ces interfaces supplémentaires ne doivent pas contribuer à l'introduction d'un biais ou d'une erreur d'interprétation de la mesure ultrasonore au niveau de l'interface d'intérêt. Nous avons passé beaucoup de temps et d'attention à la résolution de ce problème. La solution consiste à maîtriser le couplage entre la sonde US et l'échantillon à caractériser. Cette méthode a été présentée dans la partie 6.3.1.

Dans cette configuration, l'interface d'intérêt se situe à la surface supérieure du substrat, qui est en contact avec l'adhésif. Lorsqu'on souhaite caractériser un milieu adhérant sur le substrat, nous réalisons, comme pour le cas de la mesure directe sur la ligne à retard,



FIGURE 6.13.: Schéma de mesure ultrasonore réalisée indirectement via un milieu couplant.

une mesure de référence. L'échogramme représenté sur la figure 6.14(I1) montre les trois premières réflexions des ondes à l'interface entre la ligne à retard et la surface inférieure du substrat. On peut constater ici la présence d'échos situés entre chaque écho de ligne à retard. Ceux-ci correspondent aux différents aller/retour de l'onde dans le substrat pendant la propagation. À partir de l'échogramme on peut déterminer les coefficients de réflexion respectivement à l'interface LAR/substrat et à l'interface substrat/adhésif (figure 6.13).

Les différents coefficients de réflexion aux interfaces LAR/substrat et substrat/adhésif, notés respectivement  $r_i^{(1)}$  et  $r_i^{(2)}$  avec  $i \in \{1, 2\}$ , sont exprimés de manière théorique par les relations :

$$r_1^1 = K r_{12} t_{10} \exp(-2 d_1 \alpha_1) \tag{6.10}$$

$$r_1^2 = K t_{12} r_{23} t_{21} t_{10} \exp[-2 \left(d_1 \alpha_1 + d_2 \alpha_2\right)]$$
(6.11)

$$r_2^2 = K t_{12} r_{23}^2 r_{21} t_{21} t_{10} \exp[-4 \left(d_1 \alpha_1 + d_2 \alpha_2\right)]$$
(6.12)

$$r_2^1 = K r_{12}^2 r_{10} t_{10} \exp(-4 d_1 \alpha_1)$$
(6.13)

(6.14)

avec l'atténuation  $\alpha_i$  et l'épaisseur  $d_i$  des milieux d'indices  $i \in \{1, 2\}$ .

L'échogramme de la figure 6.14(I2) est déterminé à partir d'une mesure de référence (substrat/air) et d'une autre avec le substrat recouvert d'un milieu adhésif (substrat/adhésif). La présence de l'adhésif sur le substrat se traduit ici par une plus faible amplitude de l'onde réfléchie (figure 6.14(I3)).

Le coefficient de réflexion pour le premier écho à l'interface substrat/adhésif  $r_1^{sub}$ , situé juste après la première réflexion dans la ligne à retard, est déterminé par la relation



FIGURE 6.14.: Echogramme obtenu expérimentalement lors de la caractérisation de deux milieux (air et adhésif) sur un substrat couplé à la ligne à retard.

suivante :

$$r_1^{sub} = \frac{r_1^{(2)adh}}{r_1^{(2)r\acute{e}f}} = r_{23} \tag{6.15}$$

Les coefficients de réflexion  $r_2^{sub}$ ,  $r_3^{sub}$  et  $r_4^{sub}$  sont déterminés en suivant la même méthode.

On peut ainsi obtenir un coefficient de réflexion pour chaque situation substrat/adhésif. <u>Remarque</u> : il n'est pas possible de distinguer la couche de milieu couplant avec les fréquences qui ont été choisies (20 MHz, 25 MHz et 75 MHz). Par conséquent on ne discerne pas les réflexions aux interfaces LAR/milieu de couplage et milieu de couplage/substrat.

## 6.5. Conclusions

Dans ce chapitre, dévolu au développement du dispositif de caractérisation ultrasonore, le dispositif de génération d'ondes ultrasonores ainsi que le traitement du signal appliqué a été décrit.

En vue de caractériser de manière très localisée une interface entre un substrat et un milieu adhésif, notre choix s'est porté sur l'emploi d'ondes à haute fréquence (entre 20 MHz et 75 MHz). Un transducteur piézoélectrique est utilisé pour générer des ondes transversales dans l'échantillon à caractériser. Ce type de dispositif permet à la fois l'émission et la réception des ondes et par conséquent permet l'utilisation d'un seul et unique dispositif pour la caractérisation des échantillons. La problématique du couplage de la sonde ultrasonore (transducteur + ligne à retard) avec les échantillons à analyser ainsi que la méthode de caractérisation retenue ont été explicitées.

Le chapitre suivant est consacré à la conception des échantillons à adhésion variable à partir de milieux modèles ainsi qu'au procédés de formation des dépôts laitiers sur substrats en acier inoxydable.

## Conception d'échantillons à adhésion variable

## Sommaire

Conception d'échantillons à adhésion variable de type $\mathit{solide}/\mathit{solide}$ $11$	
7.1.1	Démarche entreprise 114
7.1.2	Le protocole de fabrication des éprouvettes en PDMS 114
7.1.3	Généralités sur les plasmas froids $\ldots$
7.1.4	Impact physico-chimique de l'activation plasma oxygène sur l'adhésion entre le PDMS et le verre
7.1.5	Démarche suivie pour la réalisation des échantillons à adhésion variable
.2 Conception d'échantillons à adhésion variable de type $\mathit{solide/fluide}$ T	
7.2.1	Démarche entreprise 119
7.2.2	Fluides confinés entre deux solides 120
.3 Conception de dépôts protéiques laitiers sur substrats d'acier inoxydab	
7.3.1	Démarche entreprise 121
7.3.2	Procédé de formation de dépôts sur substrats en acier inoxy- dable fonctionnalisés 121
7.3.3	Procédé de formation de dépôts par modulation de la teneur en calcium de la solution protéique
Caractérisation non ultrasonore de l'adhésion des échantillons modèles	
7.4.1	Caractérisation de l'adhésion solide/solide $\hdots$
7.4.2	Caractérisation des fluides utilisés
Concl	usions
	Conce 7.1.1 7.1.2 7.1.3 7.1.4 7.1.5 Conce 7.2.1 7.2.2 Conce 7.3.1 7.3.2 7.3.3 Carace 7.4.1 7.4.2 Conch

**A** FIN de vérifier les performances en vue de la caractérisation du pouvoir collant, la réalisation d'échantillons modèles, présentant plusieurs qualités d'adhésion, s'est avérée obligatoire. Quatre exigences principales ont été identifiées :

~

- Le protocole de fabrication des échantillons doit pouvoir être maîtrisé et reproduit afin d'obtenir toujours les mêmes qualités d'adhésion.
- La qualité d'adhésion des échantillons doit pouvoir être caractérisée par une technique plus conventionnelle.
- Il est nécessaire d'obtenir au moins quatre ou cinq qualités d'adhésion différentes.
- Enfin, des adhésions variables doivent être réalisées pour des interfaces de nature différente : « solide/solide » ou « solide/fluide ».

Dans ce chapitre est exposée la méthodologie mise en oeuvre pour la réalisation des échantillons « solide/solide » ainsi que des échantillons « solide/fluide ».

Une presse de traction/compression a été employée pour caractériser les interfaces « solide/solide ». Elle consiste à mesurer la force conduisant à la séparation des deux parties constituantes de l'échantillon. La qualité d'une interface « solide/fluide » a été évaluée par ses propriétés rhéologiques.

Enfin nous présentons les approches employées pour former des dépôts de protéines présentant différentes qualités d'adhésion.

# 7.1. Conception d'échantillons à adhésion variable de type *solide/solide*

## 7.1.1. Démarche entreprise

Les échantillons de type *solide/solide* ont été conçus dans le but d'être caractérisés par ultrasons ainsi qu'avec une autre technique plus conventionnelle.

Les échantillons *solide/solide* sont constitués d'un assemblage de deux parties distinctes :

- Un substrat solide (une lame de verre).
- Une « éprouvette » de traction en polydiméthylsiloxane (PDMS) avec surface plane.

Des fonctionnalisations de surfaces ont été réalisées afin d'obtenir différentes qualités d'adhésion entre le verre et le PDMS. Celles-ci sont décrites dans la suite de ce chapitre.

## 7.1.2. Le protocole de fabrication des éprouvettes en PDMS

La partie « éprouvette » de l'échantillon est la partie qui sera soumise à une force de traction normale appliquée pour caractériser l'interface. Le choix s'est porté sur l'emploi du PDMS pour la réalisation de l'éprouvette. Le polydiméthylsiloxane ou PDMS, est un polymère de la famille des siloxanes et de structure chimique représentée sur la figure 7.1. Il est constitué de monomères comportant un groupe siloxane et un groupe diméthyl. Lorsqu'il a été polymérisé (*cross-linking* en anglais) la surface du PDMS est hydrophobe.

Grâce à ces propriétés, ce matériau trouve de nombreuses applications dans les microsystèmes (canal micro-fluidique, laboratoire sur puce...). De plus le PDMS est bio-compatible, d'où son utilisation dans les BioMEMS<sup>1</sup>.

On peut noter qu'il est également employé dans les industries agroalimentaires et les industries cosmétiques comme antimoussant et émulsifiant (qu'on retrouve sous la dénomination E900).

Le PDMS (Sylgard 184, Dow Corning Corporation, Michigan, USA) est obtenu après réaction d'une base élastomère et d'un agent réticulant qui va permettre la réticulation. La réaction chimique qui s'en suit permet la polymérisation du PDMS, celle-ci ne se produit pas instantanément à température ambiante ce qui permet de garder le PDMS à l'état liquide pendant tout le processus de réalisation des éprouvettes. Cette étape de polymérisation et formation des liaisons entre les monomères conduit à la formation du PDMS dans son état « fonctionnel ». De par son aspect liquide au départ, sa manipulation est aisée, il est facilement modelable et ne comporte pas de risques directs.



FIGURE 7.1.: Structure chimique d'un monomère de PDMS

En ce qui concerne le choix de la géométrie d'échantillon, la forme cylindrique apparait dans un premier temps appropriée. Celle-ci permet une adaptation aisée à la machine de traction/compression pour la mesure de force de séparation tout en autorisant la mesure ultrasonore.

Le PDMS étant beaucoup plus déformable que les matériaux généralement utilisés, nous avons dû modifier le système de fixation de l'éprouvette sur la machine de traction utilisée. Une fixation par vis produit une déformation sur ce type de matériau et introduit une force d'arrachement à l'interface qui dépend du serrage (figure 7.2).

Après plusieurs tentatives, une solution technique a été choisie pour tenir compte de cette contrainte, elle consiste à fabriquer un support qui va « épouser » la forme de l'éprouvette cylindrique. Un épaulement est également créé pour empêcher le glissement du cylindre lorsqu'il est soumis à une force de traction (figure 7.3).

**Préparation des éprouvettes de PDMS** La réalisation des éprouvettes cylindriques en PDMS est obtenue par un processus de moulage. À cet effet, un moule a été conçu en acier inoxydable. Afin d'obtenir un état de surface le plus plan possible sur l'une des extrémités du cylindre, le fond du moule est alésé.

<sup>1.</sup> BioMEMS : Biological MicroElectroMechanical Systems, ce sont des microsystèmes spécifiques conçus pour des applications biologiques.



FIGURE 7.2.: Effet de la déformation de l'extrémité de l'éprouvette de PDMS sous l'effet de la contrainte latérale liée au serrage.



FIGURE 7.3.: Illustration du dispositif de maintien de l'éprouvette sur la partie mobile de la machine de traction compression.

Lors de l'opération de moulage du cylindre, le moule est placé sur un wafer<sup>2</sup> de silicium monocristallin de qualité électronique permettant ainsi d'obtenir l'état de surface désiré avec une grande fiabilité et reproductibilité.

La grande qualité de réalisation de ces wafers est le principal intérêt pour la réalisation des éprouvettes. L'état de surface de ceux-ci est parfaitement contrôlé et la planéité est assurée. Ainsi la surface d'intérêt des éprouvettes de PDMS sera optimale.

Dans le but d'empêcher la formation de micro-bulles d'air, le PDMS est placé dans une enceinte sous vide afin de le dégazer. Lorsque le PDMS est prêt à l'utilisation, un wafer de silicium est déposé dans un four de recuit, le moule est ensuite placé sur ce wafer. Le PDMS est alors versé dans le moule.

Après une période de recuit de 30 minutes à 135 °C, le moule est enlevé du four. Un système a été conçu pour permettre le démoulage à chaud du cylindre de PDMS.

La dernière étape de l'opération de démoulage consiste à ôter délicatement le PDMS du wafer de silicium. L'éprouvette de PDMS, représentée sur la figure 7.4, est alors mise en contact sur un nouveau wafer de silicium afin de protéger la surface d'étude.

<sup>2.</sup> Les wafers de silicium, appelés parfois substrats, sont utilisés couramment dans l'industrie électronique. C'est sur ces wafers que sont gravés les composants électroniques, circuits intégrés, microsystèmes,.... La dénomination « qualité électronique » correspond à la pureté du wafer en silicium, en effet après le procédé de fabrication des wafers de silicium, quelques traces de bore sont présentes. Dans cette catégorie, le wafer est constitué par 99,999 999 99 % de silicium.



FIGURE 7.4.: Eprouvettes cylindriques de PDMS obtenues après démoulage, sur un wafer de silicium (à gauche) et sur un substrat de verre (à droite).

<u>Remarque</u> : Ce protocole de fabrication permet d'obtenir les cylindres de PDMS « brut », d'autres traitements sont appliqués ultérieurement afin de moduler leur adhésion.

## 7.1.3. Généralités sur les plasmas froids

Les traitements par *plasmas froids* consistent à bombarder la surface d'un matériau d'espèces chimiques. Celles-ci sont crées au sein d'un plasma, milieu ionisé obtenu par excitation électrique d'un gaz (processus qui s'effectue généralement sous basse pression). Ce bombardement provoque la rupture des liaisons covalentes et la formation de radicaux libres. Ces radicaux libres agissent avec les espèces actives du plasma pour former des groupements chimiques fonctionnels à la surface du matériau. Ce traitement spécifique se nomme plus couramment, *activation ou fonctionnalisation de surfaces*.

Le terme « plasma froid » provient du fait que ces milieux sont dans un état hors d'équilibre thermodynamique où l'énergie est essentiellement captée par les électrons. La température moyenne du gaz reste voisine de la température ambiante, d'où la dénomination plasma froid.

On peut trouver plusieurs applications des traitements par plasmas froids dans la littérature. Généralement, ils sont utilisés pour :

- La modification de surfaces dans le but d'obtenir des propriétés particulières selon le besoin.
- Le nettoyage des surfaces.
- La réticulation des couches superficielles des polymères (cross-linking en anglais).

Ce procédé de fonctionnarisation permet de ne modifier que les propriétés de surface du matériau (pas de modification des propriétés intrinsèques du matériau). Dans cette étude nous utilisons l'activation par plasma oxygène pour obtenir des qualités d'adhésion différentes entre le PDMS et un substrat de verre. L'impact de ce type de fonctionnalisation sur l'adhésion entre le PDMS et le verre est décrit dans la sous-section suivante.

## 7.1.4. Impact physico-chimique de l'activation plasma oxygène sur l'adhésion entre le PDMS et le verre

L'activation plasma des surfaces de PDMS est largement utilisée pour augmenter la mouillabilité et ainsi améliorer l'adhésion [13]. Cependant la surface traitée retrouve son état hydrophobe avec le temps. Des études de mesure d'angle de contact ont montré que lorsque les surfaces traitées sont laissées à l'air libre, elles redeviennent de plus en plus hydrophobes [16]. Ce phénomène de récupération de l'état hydrophobe d'origine peut être attribué à l'orientation thermo-dynamiquement favorable de ces groupes fonctionnels.

BHATTACHARYA ET AL. ont étudié l'adhésion du PDMS sur une surface de verre. Ils ont établis une corrélation entre la mesure d'angle de goutte de la surface du PDMS et la force requise pour séparer l'assemblage [13]. Il a été montré qu'une augmentation de la force de séparation de l'assemblage entre du PDMS (ayant subi un traitement plasma) et du verre est accompagnée par une diminution de l'angle de contact de la surface du PDMS. Cette diminution de l'hydrophobicité de la surface du PDMS est due à l'oxydation des liaisons  $Si - Ch_3$  pour former des liaisons Si - OH. Cependant, la mesure de l'angle de contact ne suffit pas à évaluer l'adhésion entre le verre et le PDMS dans le cas où ce dernier à été surexposé au traitement plasma oxygène [106].

Le PDMS adhère sur une surface de verre, et cela même sans traitement plasma. Cette adhésion est réversible et ne conduit pas à la formation de liaisons covalentes à travers l'interface « PDMS/verre ». Dans le but d'évaluer la force nécessaire de séparation de l'assemblage, une force de traction normale à l'interface est appliquée. La contrainte ultime (la contrainte maximale exercée nécessaire à la séparation de l'ensemble) mesurée dans ce cas d'adhésion réversible a été mesurée entre 9 et 12 kPa.

En revanche, dans le cas de l'adhésion permanente du PDMS sur le verre, le PDMS a subi un traitement par activation plasma ce qui implique la formation de liaisons covalentes à travers l'interface « PDMS/verre ». Dans ce cas, la mesure de force de traction ne permet pas d'évaluer la force de séparation de l'assemblage. En effet la contrainte ultime mesurée est beaucoup plus importante (environ 1 MPa) mais la rupture n'intervient pas à l'interface entre le PDMS et le verre. La rupture se produit dans le PDMS, on peut donc en déduire que la mesure de la contrainte ultime ne permet pas d'évaluer l'interface « PDMS/verre » dans le cas de l'adhésion permanente.

MILLARE ET AL. montrent que la contrainte ultime mesurée dans le cas de l'adhésion permanente ( $\simeq 1$  MPa) est environ deux fois plus importante que celle relevée par BHATTACHARYA ET AL. lors de mesures avec la technique du blister test [106]. Cette différence peut s'expliquer par une erreur d'estimation de la surface de PDMS en contact avec le verre conduisant à une diminution de la contrainte calculée. La mesure de la contrainte de séparation dépend fortement de l'alignement qui assure une contrainte
uniforme au niveau de l'interface à caractériser. Si la contrainte exercée n'est pas uniforme pendant la mesure, le PDMS peut « se peler ».

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs degrés d'adhésion entre le PDMS et le verre ont été réalisés par activation plasma oxygène. L'évaluation de leurs degrés d'adhésion a été obtenue par mesure de traction. La valeur de la force ultime obtenue dans chaque cas d'adhésion est utilisée pour classer les échantillons.

# 7.1.5. Démarche suivie pour la réalisation des échantillons à adhésion variable

Il est possible d'obtenir des niveaux variables d'adhésion du PDMS par activation plasma oxygène. Quatre configurations ont été entreprises afin d'obtenir théoriquement des qualités d'adhésion différentes :

- 1. En exposant uniquement la surface du substrat de verre au plasma oxygène, puis en y déposant l'éprouvette de PDMS « brute ». Dans ce cas de figure, seules les propriétés de surface du verre sont modifiées. Après un recuit de quelques minutes à 135 °C on observe une liaison forte entre le PDMS et le verre.
- 2. En exposant uniquement au plasma oxygène l'éprouvette de PDMS puis en la déposant sur le substrat de verre brut. Ici, seules les propriétés de surface du PDMS sont modifiées. Après un recuit de quelques minutes à 135 °C on observe également une liaison forte entre l'éprouvette de PDMS et le verre. Cependant, on ne peut pas différencier, visuellement, l'adhésion entre ces deux premiers cas de figure.
- 3. En exposant, aussi bien la surface du substrat de verre que l'éprouvette de PDMS, au plasma oxygène et en assemblant les deux parties, on obtient une liaison très forte. On ne parvient pas à séparer les deux constituants manuellement, contrairement aux deux premiers cas de figure.
- 4. Un quatrième degré d'adhésion est obtenu en déposant l'éprouvette de PDMS brut (sans activation plasma) directement sur la lame de verre. Dans ce cas, on observe une adhésion de l'échantillon de PDMS sur le verre très faible. Elle peut être comparée à l'adhésion d'un ruban adhésif sur un support lisse et plan.

# 7.2. Conception d'échantillons à adhésion variable de type *solide/fluide*

### 7.2.1. Démarche entreprise

Les échantillons de type « solide/fluide » sont constituées d'un substrat sur lequel un fluide est déposé. Différentes qualité d'adhésion sont obtenues par des fluides présentant des viscosités variables. Dans cette étude nous étudierons l'adhésion de fluides sur des substrats de verre et d'acier inoxydable. Les fluides utilisés dans cette étude sont présentés dans la suite de cette section.

### 7.2.2. Fluides confinés entre deux solides

Les différents fluides réputés newtonien utilisés dans cette thèse sont :

- L'eau déionisée (notée W) de viscosité  $\eta = 1$  mPa · s à 20,5 °C.
- Du sirop de pamplemousse (Teisseire<sup>®</sup>, noté<br/>eT1) de viscosité $\eta=29~{\rm mPa}\cdot{\rm s}$ à 20,5 °C.
- Deux huiles étalons de viscosités (notée O1 et O2)  $\eta = 76$  mPa · s et  $\eta = 838$  mPa · s à 20,5 °C.
- Des solutions de sirop de glucose, notée G1, G2, G3 et G4, de viscosité respective de  $\eta = 4, 12$  Pa · s,  $\eta = 10,07$  Pa · s,  $\eta = 58,8$  Pa · s et  $\eta = 190$  Pa · s à 20,5 °C.

Les solutions sont obtenues par dilution de sirop de glucose pur avec de l'eau déionisée (Milipore, Bedford, MA). Les quatre solutions de glucose ont été obtenues à partir de 20 g de sirop de glucose, dans lequel un certain volume d'eau déionisée a été introduit.

Dans les deux sections précédentes nous avons décrit les différents protocoles utilisés pour l'obtention d'échantillons à adhésion variable. Ces échantillons seront évalués dans la suite du manuscrit. Intéressons-nous maintenant à la conception de dépôts laitiers et aux moyens à mettre en oeuvre pour obtenir différentes propriétés d'adhérence ou pouvoir collant de ceux-ci sur des substrats en acier inoxydable.

### 7.3. Conception de dépôts protéiques laitiers sur substrats d'acier inoxydable

Dans cette section nous présentons les méthodes d'obtention de dépôts laitiers, selon différentes conditions d'interfaces, sur des substrats en acier inoxydable. Ces dépôts indésirables apparaissent dans les installations agroalimentaires (échangeurs de chaleur, conduits, cuves...) lors des procédés de transformation.

Dans les industries laitières, la matière première (le lait) est soumis à différents procédés de transformation. Ainsi le lait circule dans les installations et sous certaines conditions (traitement thermique, chambrage...) des dépôts indésirables peuvent se former.

Dans notre étude les dépôts ne sont pas obtenus avec du lait. Nous employons une solution modèle, à base de protéines laitière isolat (Promilk 852 FB1 from IDI SAS, Arras, France). Celles-ci sont conditionnées sous forme de poudre à laquelle on ajoute de l'eau dure pour former la solution. La solution est formée dans une cuve agitée de l'installation pilote du laboratoire. Cette installation permet de reproduire les conditions de procédés utilisées dans l'industrie. Des substrats en acier inoxydable (sur lesquels sont récoltés les dépôts) sont placés dans la zone de chambrage<sup>3</sup>, située en queue d'installation. Un procédé de pasteurisation est alors appliqué à la solution conduisant à la formation de dépôts dans l'installation, notamment sur les substrats disposés dans la zone de chambrage.

<sup>3.</sup> Dans la zone de chambrage la température du lait est maintenue constante.

### 7.3.1. Démarche entreprise

Dans l'objectif d'obtenir plusieurs qualités d'adhésion de dépôts de protéines laitières sur des lames d'acier inoxydable, différentes approches peuvent être envisagées. Parmi celles-ci nous avons définis deux protocoles :

- 1. Différentes qualités d'interface sont obtenues en modulant la teneur en calcium des solutions de protéines : on peut alors obtenir différentes structures de dépôt sur les substrats. Les échantillons sont constitués d'un substrat en acier inoxydable brut sur lequel un dépôt s'est formé selon différentes teneur en calcium. Cette approche permet d'obtenir des échantillons où seules les propriétés du dépôts se différencient (les substrats en acier inoxydable sont de même nature).
- 2. Différents qualités d'interfaces sont obtenues par fonctionnalisation des substrats en acier inoxydables. Seules les propriétés de surfaces des substrats diffèrent, les dépôts de protéines sont obtenus à partir d'une solution de protéines identique.

Dans la suite de ce chapitre sont exposés les procédés de formation de dépôts protéiques sur des substrats en acier inoxydable selon les deux approches proposées.

# 7.3.2. Procédé de formation de dépôts sur substrats en acier inoxydable fonctionnalisés

### 7.3.2.1. Fonctionnalisation des substrats en acier inoxydable

Différents traitements de surface ont été réalisés par un laboratoire partenaire, l'UMET<sup>4</sup>, par dépôt de précurseurs avec la technique de plasma froid à pression atmosphérique (ULS, Acxys technologies). Plusieurs précurseurs et conditions expérimentales ont été utilisés (fluorosiloxanes, siloxanes et silanes). L'utilisation de cette technique a permis d'obtenir des surfaces présentant différents angles de contact. La mesure d'angle de contact a été effectuée par un goniomètre selon la methode de la goutte posée et reportée dans la table 7.1 (DiGidrop Contact Angle Meter, GBX Scientific instruments).

Traitement PECVD	Angle de contact $[^{\circ}]$	Rugosité [nm]
WTS1	$60,7\pm1,23$	$85 \pm 28, 49$
WTS2	$130\pm3,38$	$73 \pm 13, 45$
WTS3	$78,7\pm1,61$	$62 \pm 7,58$
WTS4	$87,9\pm3,14$	$57 \pm 30,96$
WTS5	$59,5\pm0,69$	$73 \pm 6,08$
WTS6	$89,4\pm1,97$	$51\pm 8,99$
WTS7	$93\pm1,28$	$141 \pm 119, 9$
WTS8	$133,4\pm1,52$	$76 \pm 7,01$

 

 TABLE 7.1.: Mesures d'angle de contact et de rugosité des différentes substrat en acier inoxydable fonctionnalisés.

<sup>4.</sup> Unité Matériaux et Transformation (UMET UMR-CNRS 8207), Villeneuve d'Ascq, France.

Afin de vérifier que les différents traitements de surface obtenus sur lames d'acier inoxydable n'engendrent pas de variations importantes de la topologie des surfaces, des mesures de rugosité ont été entreprises. L'analyse de la morphologie et de la rugosité des surfaces d'acier inoxydable a été réalisée avec un microscope à force atomique (Nanoscope IV, Dimension 3100, Veeco, Tapping mode). Les rugosités mesurées pour chaque échantillon sont reportées dans la table 7.1.

La majorité des surfaces obtenues ont une rugosité  $R_a$  comprise entre  $51, 3 \pm 8, 99$  nm et  $\leq 88, 98 \pm 21, 6$  nm. Seule, une rugosité élevée et hétérogène a été mesurée pour l'échantillon WTS7 obtenue avec du fluorosiloxane comme précurseur.

#### 7.3.2.2. Formation des encrassements sur substrats en acier inoxydable

Les dépôts de protéines laitières sont réalisés sur une installation pilote du laboratoire représentée par la figure 7.5. Elle est constituée de zones de pré-chauffage, de chauffage et de chambrage. 1%(w/v) de solution de protéines isolat est utilisée (Promilk 852 FB1 from IDI SAS, Arras, France). La concentration finale de calcium de cette solution est ensuite ajustée à 96 mg/L.



FIGURE 7.5.: Schéma de l'installation pilote utilisée pour obtenir les dépôts de protéines laitières.

Dans un premier temps, la solution de protéines est pré-chauffée de 10 °C à 60 °C avant d'être pasteurisée à la température de 93 °C. Les paramètres dans les zones de chauffage sont gardés constants pendant tout le process (débit et température de la solution de protéines, configuration des échangeurs à chaleur). Le débit de la solution de

protéines dans l'installation est de 350 L/h. Le ratio entre le débit d'eau chaude et la solution de protéines est maintenu constant et égal à 2. L'étape de pasteurisation (dans la zone de chambrage) comporte 5 passes par canal pour les deux parties utilisées dans une configuration à contre-courant (Model V7, Alfa-Laval, Vicarb, France).

La distance entre deux bâtis a été fixée à 47 cm, ce qui signifie que l'espace équivalent entre chaque plaque est de 3,93 mm. Pendant le processus d'encrassement, la température d'entrée d'eau chaude a été ajustée pour assurer une température de sortie d'installation proche de 92 °C. Les coupons d'acier inoxydable, conditionnés dans un tube d'acier inoxydable à section carrée, sont placés dans la zone de chambrage située en sortie d'installation.

Après deux heures d'expérimentation, le tube est enlevé de l'installation et les lames d'inox sont rapidement déposées dans des boites de pétri et placées dans une enceinte à température ambiante (figure 7.6).



FIGURE 7.6.: Dépôts protéiques obtenus sur des coupons d'acier inoxydable après deux heures de manipulation d'encrassement.

# 7.3.3. Procédé de formation de dépôts par modulation de la teneur en calcium de la solution protéique

Des substrats identiques sont utilisés dans cette étude et sont déposés dans la zone de chambrage de l'installation pilote.

Les dépôts de protéines laitières sont réalisés sur la même installation pilote (figure 7.5). Une solution de 1%(w/v) de protéines isolat est utilisée (Promilk 852 FB1 from IDI SAS, Arras, France). La teneur en calcium des solutions de protéines a été ajustée pour obtenir des concentrations comprises entre 60 mg/L et 99 mg/L (Table 7.2). Nous obtenons alors différentes structures de dépôts (figure 7.7).



FIGURE 7.7.: Dépôts laitiers selon deux teneurs en calcium.

Échantillons de protéines de lactosérum	Concentration en calcium
WCa1	60mg/L
WCa2	78mg/L
WCa3	81mg/L
WCa4	82mg/L
WCa5	92mg/L
WCa6	99mg/L

 

 TABLE 7.2.: Concentration en calcium des différents dépôts de protéines de lactosérum obtenus

### 7.4. Caractérisation non ultrasonore de l'adhésion des échantillons modèles

### 7.4.1. Caractérisation de l'adhésion solide/solide

L'emploi d'une autre approche de caractérisation de l'adhésion était primordiale pour le développement de notre technique ultrasonore. L'utilité de celle-ci est en quelque sorte de fournir une mesure étalon et de permettre ensuite le développement et l'étalonnage de la technique ultrasonore.

La caractérisation de la force ultime mesurée pour chaque échantillon a été réalisée par une machine de traction/compression (DY 30, Adamel Lhomargy). Cet équipement a été adapté pour permettre d'y attacher les échantillons cylindriques de PDMS par la



partie mobile, le substrat de verre étant fixé sur le bâti fixe de la machine.

FIGURE 7.8.: Machine de traction utilisée lors des essais de traction.

Les mesures ont été réalisées à 20,5 °C. Un déplacement à vitesse constante est appliqué sur le cylindre de PDMS afin d'exercer une force de traction normale jusqu'au détachement de celui-ci du substrat de verre. Une chaine d'acquisition des données (Data Acquisition/switch Unit 34970A, Agilent) permet le relevé de la force exercée au cours du temps. La machine de traction utilisée lors de nos expériences est présentée par la figure 7.8.

Pour chaque échantillon testé, la courbe de traction suit une tendance identique qui peut se décomposer en trois zones distinctes (figure 7.9) :

- La zone I représente la zone transition, préhension de l'éprouvette par le support.
- La zone II représente le domaine de la déformation de l'éprouvette de PDMS.
- La zone III représente la zone de séparation entre l'éprouvette et le substrat ou dans certains cas à la rupture cohésive de l'échantillon.

L'indicateur retenu pour classer chaque échantillon correspond à la force ultime obtenue dans la zone III, juste avant la séparation/rupture de l'éprouvette de PDMS.

Dans cette étude, nous avons obtenu quatre types d'adhésion entre un substrat de verre et une éprouvette de PDMS. Ces quatre échantillons ont été évalués par la technique de traction. Les courbes de traction obtenues au cours du temps sont reportées sur la figure 7.10. Les valeurs correspondantes aux forces de séparation/rupture de l'éprouvette de PDMS sont reportées dans la Table 7.3.



FIGURE 7.9.: Courbe de traction caractéristique obtenue au cours du temps lors de l'évaluation de la force ultime provoquant la séparation de l'éprouvette en PDMS de son substrat.

Label	Type de traitement	Force ultime mesurée à 20 $^{\circ}\mathrm{C}$	Type de rupture
PDMS 1	Verre brut et PDMS brut	$5\pm0,5~{ m N}$	Adhésive
PDMS 2	Verre brut et PDMS brut	$4.3\pm0,5~\mathrm{N}$	Adhésive
PDMS 3	Plasma réalisé sur la surface du verre	$13,5\pm0,5~\mathrm{N}$	Adhésive
PDMS 4	Plasma réalisé sur la surface du verre	$7,46\pm0,5~\mathrm{N}$	Adhésive
PDMS 5	Plasma réalisé sur la surface du verre	$11,7\pm0,5~\mathrm{N}$	Adhésive
PDMS 6	Plasma réalisé sur la surface du PDMS	$67\pm0,5~\mathrm{N}$	Cohésive
PDMS 7	Plasma réalisé sur la surface du PDMS	N.D.	Cohésive
PDMS 8	Plasma réalisé sur la surface du PDMS	$17.9\pm0,5\;\mathrm{N}$	Cohésive
PDMS 9	Plasma réalisé sur la surface du verre et du PDMS	$22,8\pm0,5~\mathrm{N}$	Cohésive
PDMS 10	Plasma réalisé sur la surface du verre et du PDMS	$50\pm0,5$ N	Cohésive
PDMS 11	Plasma réalisé sur la surface du verre et du PDMS	$38,3\pm0,5\;\mathrm{N}$	Cohésive

N.D. : Non déterminée.

TABLE 7.3.: Force ultime de séparation des éprouvettes de PDMS sur substrat de verre à 20 °C.

Pour certains cas d'adhésion, lors des essais de traction, une rupture cohésive de l'éprouvette de PDMS apparait sans séparation de l'éprouvette de son substrat. Dans ce cas la valeur mesurée dans la zone III ne permet pas d'évaluer la qualité de l'interface entre le substrat et l'éprouvette. Cependant cette dernière nous indique que la force de liaison entre le substrat et l'éprouvette est supérieure à la force cohésive de l'éprouvette.



FIGURE 7.10.: Acquisition des mesures de force de séparation obtenues au cours du temps pour différents cas d'adhésion entre un substrat de verre et du PDMS.

### 7.4.2. Caractérisation des fluides utilisés

La viscosité des différents fluides a été mesurée entre 19 °C et 24 °C à l'aide d'un rhéomètre en configuration cône/plan (AR2000ex, TA Instrument), celle-ci est synthétisée dans la table 7.4 pour chacun des fluides.

Fluide	Label	$\eta \; [{\rm Pa}  \cdot  {\rm s}]$	Gamme de validité de la loi de température [°C]	$\eta \ [\mathrm{Pa}  \cdot  \mathrm{s}]$ at 20.5 °C
Solutions de sirop de glucose	G4 G3 G2 G1 T1	$\begin{split} \eta &= 3371573.8 \cdot \theta^{-3,24} \\ \eta &= 303127 \cdot \theta^{-2.83} \\ \eta &= 14166 \cdot \theta^{-2.4} \\ \eta &= 26 \cdot \theta^{-0.61} \\ \eta &= 5.2438 \cdot \theta^{-1.7207} \end{split}$	19-22 19-22 19-22 19-22 19-22 19-24	$189.5658.810.074.1229.01 \cdot 10^{-3}$
Huiles étalons	02 01	$\eta = 123.45 \cdot \theta^{-1.6526} \eta = 4.7286 \cdot \theta^{-1.3673}$	19-24 19-24	$   \begin{array}{r} 838 \cdot 10^{-3} \\ 76 \cdot 10^{-3} \end{array} $
Eau déionisée	W	$\eta = 0.0047  \cdot  \theta^{-0.5173}$	19-24	$0.985 \cdot 10^{-3}$

 TABLE 7.4.: Modèles rhéologiques des huit fluides mis en oeuvre dans l'étude de l'adhésion solide/fluide.

### 7.5. Conclusions

Dans l'objectif d'obtenir deux types d'adhésion, *solide/solide* et *solide/fluide*, différents milieux modèles ont été employés. Les protocoles de réalisation des échantillons ont été décrits ainsi que les outils mis en oeuvre pour les caractériser de manière plus

conventionnelle. Ainsi, la mesure de viscosité et des tests de traction ont été retenus comme paramètres relatant la qualité de l'adhésion des milieux modèles.

Les protocoles d'obtention de dépôts laitiers sur substrats en acier inoxydable ont été décrits selon deux approches.

La caractérisation ultrasonore des milieux modèles ainsi que des dépôts laitiers font l'objet du chapitre suivant.



Troisième partie

Résultats expérimentaux de la caractérisation ultrasonore d'interfaces « solide/fluide » et « solide/solide » avec application aux dépôts laitiers

### Résultats expérimentaux

### Sommaire

8.1.1 Caractérisation de films fluides directement sur la ligne à retard (LAR) de la sonde ultrasonore	
	133
8.1.2 Caractérisation de fluides visqueux sur différents substrats	145
8.1.3 Conclusions	149
8.2 Caractérisation d'interfaces « solide/solide »	150
8.2.1 Élaboration d'échantillons et mesures préliminaires $\ldots$ $\ldots$	150
8.2.2 Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas d'interfaces « solide/solide »	153
8.2.3 Caractérisation d'une éprouvette soumise à une force de com- pression	156
8.2.4 Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide	158
Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »	158
8.3 Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur substrats en acier inoxydable	159
8.3.1 Protogolo do meguro ultragonoro	159
0.5.1 I fotocole de mesure diffasoliore	
8.3.2 Caractérisation US de dépôts de $\beta$ -Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable	160
<ul> <li>8.3.1 l'hotocole de mesure ultrasonole</li></ul>	160 161

Les dépôts laitiers qui se forment dans les installations, lors de la dénaturation thermique de solutions de protéines laitières, ont des propriétés visqueuses et élastiques plus ou moins marquées. Ces dépôts de protéines laitières sur des substrats solides pourront selon le cas constituer une interface « solide/fluide » ou « solide/solide ». De plus les dépôts

laitiers que nous souhaitons caractériser ont une structure hétérogène et poreuse. L'étude de milieux modèles est par conséquent une étape intermédiaire qui nous permet d'établir les conditions de mesure et d'évaluer la capacité de la technique US à caractériser une interface.

Le développement de la technique de caractérisation ultrasonore avec des milieux modèles nous a permis d'étudier deux types d'interface : « solide/fluide » et « solide/solide ».

Dans un premier temps nous avons étudié l'adhésion de type « solide/fluide ». Ainsi nous nous sommes intéressés à la caractérisation ultrasonore de fluides employés dans l'industrie agroalimentaire (sirops de glucose) et dans les industries de la pétrochimie (huiles).

Dans le but d'évaluer des cas d'adhésion où, seules les conditions d'interface diffèrent, nous avons étudié l'adhésion entre un substrat de verre et un polymère : le polydiméthylsiloxane (PDMS). Du point de vue de l'acoustique nous pouvons alors évaluer uniquement les propriétés liées à la qualité de l'interface entre les deux solides. En effet, l'impédance acoustique des deux milieux reste inchangée quelle que soit la qualité de l'interface.

L'ensemble des résultats expérimentaux issus de la caractérisation ultrasonore est présenté dans ce chapitre décliné en trois sections. Les deux premières font état des mesures préliminaires réalisées aux interfaces « solide/fluide » et « solide/solide ». Enfin la dernière section présente l'application de la technique ultrasonore à la caractérisation de dépôts laitiers.

### 8.1. Caractérisation d'interfaces « solide/fluide »

La caractérisation d'interfaces « solide/fluide » nous amène à orienter nos expérimentations selon une démarche progressive en deux phases (figure 8.1). La première phase, exposée dans la première sous-section, vise à établir la faisabilité de la technique ultrasonore à caractériser l'adhésion. Elle concerne l'évaluation de la qualité à l'interface « LAR/fluide » : les fluides sont déposés directement sur la ligne à retard (LAR) pour limiter le nombre d'interfaces et optimiser la sensibilité.

Nous définissons dans la première sous-section les conditions de mesure adéquates permettant la caractérisation de l'interface « solide/fluide » sans introduction de biais de mesure (détermination de l'épaisseur de fluide requise). Après avoir déterminé ces conditions de mesure ultrasonore, nous caractériserons différents fluides dans l'objectif de vérifier que la technique proposée (basée sur l'étude du coefficient de réflexion) permet l'évaluation de l'adhésion. Nous discuterons également, à partir de ces essais préliminaires, des aspects de glissement et de temps de relaxation des fluides à travers différents modèles. Nous montrerons ensuite l'influence de la fréquence de l'onde et son impact sur la sensibilité de la mesure US. Ces différents aspects sont présentés dans la seconde sous-section.

La seconde phase expérimentale est dévolue à la caractérisation de l'adhérence entre des substrats de natures différentes et des fluides. Nous montrerons qu'il est possible d'étendre la méthode précédente dans le cas où l'interface d'intérêt n'est pas la ligne à retard de la sonde US.



FIGURE 8.1.: Organisation du déroulement des expérimentations avec les fluides.

La caractérisation d'interface « substrat/fluide » nécessite le couplage de la sonde US au substrat par l'intermédiaire d'un milieu couplant. Ainsi nous discuterons des conditions de couplage (choix du milieu couplant, épaisseur) avant d'aborder la caractérisation de l'interface substrat/fluide. Les résultats de la caractérisation de différents fluides sur des substrats (en verre et acier inoxydable) sont ensuite exposés.

La caractérisation de l'adhérence entre ces même fluides et des substrats de natures différentes (verre et acier inoxydable) est ensuite étudiée.

Les résultats expérimentaux ainsi présentés apportent les éléments clés sur les conditions de mesures à satisfaire pour caractériser des interfaces « solide/fluide » ainsi que sur le bien fondé de la stratégie ultrasonore mise en place.

### 8.1.1. Caractérisation de films fluides directement sur la ligne à retard (LAR) de la sonde ultrasonore

### 8.1.1.1. Détermination de l'épaisseur minimale de fluide à déposer pour caractériser l'interface « LAR/fluide »

Afin d'évaluer l'aptitude de la technique ultrasonore à la caractérisation de l'adhésion de dépôts laitiers sur différents substrats, des expérimentations ont d'abord été conduites avec des films de fluides déposés directement sur la ligne à retard. En effet cette configuration de mesure permet d'obtenir un rapport signal/bruit optimal.

L'objectif de cette partie est de fournir des éléments d'interprétation des mesures ultrasonores dans un cas simple d'interface « LAR/fluide visqueux ». La variation du pouvoir collant du fluide est obtenue par variation de la viscosité.

Dans le but de caractériser l'interface entre la ligne à retard et le fluide, nous devons nous assurer que l'épaisseur de fluide soit suffisamment importante pour le considérer comme un milieu semi-infini.

La démarche consiste à expérimenter différentes épaisseurs de fluide déposées direc-

tement sur la ligne à retard et confinées à l'aide d'un réflecteur (un substrat de verre) dont on modifie la position, schématisé par la figure 8.2. Ainsi, pour considérer le fluide comme semi-infini, nous allons déterminer les épaisseurs pour lesquelles aucune réflexion n'apparaît au niveau de l'interface entre le fluide et le réflecteur.



FIGURE 8.2.: Schéma du dispositif expérimental permettant la caractérisation unique de l'interface LAR/fluide.

Le contrôle de l'épaisseur de fluide confiné est obtenu grâce à un dispositif développé à partir d'un rhéomètre. Celui-ci permet le positionnement très précis de la sonde US par rapport au réflecteur. Le protocole de mesure US établi permettant le contrôle de l'épaisseur du fluide est le suivant :

- 1. Le réflecteur est fixé sur le plan de référence du rhéomètre et la sonde US est fixée sur la tête mobile.
- 2. On procède à l'initialisation du positionnement de la sonde US par rapport au réflecteur (zéro gap).
- 3. On relève la sonde US.
- 4. On dépose une épaisseur d'environ 0,5 cm de fluide visqueux sur le réflecteur.
- 5. On positionne la sonde US à la distance Th du réflecteur. Cette distance correspond alors à l'épaisseur de fluide visqueux qui se trouve alors confiné entre la ligne à retard de la sonde US et le réflecteur.
- 6. On procède ensuite à la mesure ultrasonore et à l'acquisition des signaux par l'intermédiaire de l'analyseur de réseau.

Les signaux issus des différentes mesures sont ensuite traités pour obtenir l'échogramme correspondant aux réflexions à l'interface « LAR/fluide » et « fluide/réflecteur ». Ces résultats sont reportés sur la figure 8.3.

Lors de ces expérimentations, nous avons considéré trois fluides viscoélastiques (G2, G3 et G4). La viscosité très élevée de ces fluides à 20.5 °C (respectivement de 10 Pa · s, 59 Pa · s et 190 Pa · s) nous permet de les assimiler à des milieux modèles présentant des viscosités plus importante que celles des dépôts laitiers.

Plusieurs épaisseurs de ces fluides ont été expérimentées (500  $\mu$ m, 400  $\mu$ m, 300  $\mu$ m, 200  $\mu$ m, 100  $\mu$ m, 50  $\mu$ m, 10  $\mu$ m, 5  $\mu$ m) pour les trois fluides les plus visqueux (*G2*, *G3*)

et  $G_4$ ). Pour chaque fluide, la mesure initiale est réalisée pour une épaisseur déterminée de 500  $\mu$ m puis la sonde US est pilotée par le rhéomètre pour réaliser les mesures aux épaisseurs inférieures.

Pour les trois fluides, on peut remarquer qu'aucune réflexion à l'interface « fluide/réflecteur » n'est observée pour une épaisseur de fluide supérieure à 50  $\mu$ m. Ceci signifie que pour des épaisseurs supérieures à 50  $\mu$ m l'onde est totalement absorbée dans le fluide. On peut alors considérer le fluide comme un milieu semi-infini. Ce résultat nous indique que dans le cas d'une démarche de caractérisation ultrasonore de l'interface, l'épaisseur du film fluide devra être supérieure à au moins 50  $\mu$ m pour que la mesure du coefficient de réflexion caractérise l'interface indépendamment de l'épaisseur de fluide déposé sur la ligne à retard.



FIGURE 8.3.:  $|S_{11}(t)|$  obtenue à 25 MHz pour huit épaisseurs de fluides, notées Th, confinés entre la ligne à retard et une lame de verre. On visualise le comportement des trois fluides pour chaque épaisseur de confinement (G2: en rouge, G3: en bleu et G4: en noir).

À partir de la relation 5.28 du chapitre 5 ( $\delta = \sqrt{\frac{2 \eta}{\rho \omega}}$ ), la profondeur de pénétration  $\delta$  peut être calculée pour les fluides les plus visqueux (*G1*, *G2*, *G3* et *G4*) et l'eau (*W*) puis reportée dans la Table 8.1. On constate qu'elle est de l'ordre de quelques dizaines de micromètre pour les sirops de glucose sauf pour l'eau où elle est de quelques centaines de nanomètre à la fréquence de 25 MHz. Ces profondeurs de pénétration permettent

d'expliquer les résultats obtenus sur les échogrammes de la figure 8.3. En effet nous avons déterminé précédemment que des réflexions apparaissaient à l'interface « fluide/substrat » pour les fluides G3 et G4 d'épaisseurs de 5 µm et 10 µm. Lors de sa propagation l'onde fait un aller/retour dans le fluide, elle parcourt donc pour chaque cas respectivement la distance de 10 µm et de 20 µm. Or les profondeurs de pénétration dans ces fluides, de 21 µm et de 41 µm, sont cohérentes avec les observations expérimentales.

		Paramètres mesurés		Profondeur d
Fluide	Frequence de l'onde	Masse volumique $\rho$	Viscosité à 20,5 °C	$\int \delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}}$
<i>G</i> 4	1 MHz 25 MHz 75 MHz 100 MHz	1740	189 Pa · s	185 μm 41 μm 21 μm 18 μm
G3	1 MHz 25 MHz 75 MHz 100 MHz	1600	58,8 Pa · s	108 μm 21 μm 12 μm 10 μm
<i>G2</i>	1 MHz 25 MHz 75 MHz 100 MHz	1590	10,07 Pa · s	45 μm 9 μm 5 μm 4 μm
G1	1 MHz 25 MHz 75 MHz 100 MHz	1370	4.12 Pa · s	30 μm 6 μm 3,5 μm 3 μm
W	1 MHz 25 MHz 75 MHz 100 MHz	1000	$10^{-3}$ Pa $\cdot$ s	564 nm 112 nm 65 nm 56 nm

 

 TABLE 8.1.: Profondeurs de pénétration calculées pour l'eau et quatre solutions de sirop de glucose à partir de mesures « classiques » de la masse volumique et de la viscosité.

De façon à pouvoir considérer le fluide comme un milieu semi infini, nous fixerons dans la suite son épaisseur à 500 µm. Nous nous intéressons maintenant à la caractérisation de différents fluides directement sur la ligne à retard du transducteur.

<u>Remarque</u> : Les dépôts laitiers obtenus lors de nos essais sont de l'ordre d'une centaine de micromètres. Par conséquent nous pouvons les considérer également comme des milieux semi-infinis.

#### 8.1.1.2. Analyse des mesures de caractérisation à l'interface « LAR/fluide »

Nous poursuivons nos expérimentations avec des films fluides modèles de 500  $\mu$ m d'épaisseur directement déposés sur la ligne à retard (configuration rappelée sur la figure 8.4). Cette configuration permet d'assurer un rapport signal sur bruit élevé même en haute fréquence. Dans ce qui suit la variation de viscosité des fluides déposés sur la ligne à retard permet de décrire une gamme de pouvoirs collants.

Huit fluides ont été évalués en mesure directe sur la sonde US pour des ondes transversales en incidence normale à une fréquence de 75 MHz. Lors des expérimentations la température des milieux caractérisés est relevée (les propriétés de ces milieux sont



FIGURE 8.4.: Configuration de mesure directe sur la ligne à retard.

thermo-dépendants). Une mesure de référence a été réalisée avec la sonde chargée par de l'air. Cette dernière nous servira plus tard lors de la détermination du coefficient de réflexion à l'interface entre la ligne à retard du transducteur et les fluides.

Lors des expérimentations, les mesures ultrasonores sont réalisées à la température ambiante, nous avons donc pris soin de relever la température lors de chaque mesure. Notons que dans le cas de l'implantation de la sonde US directement sur une installation agroalimentaire, la température est un paramètre qui varie également.

Les signaux  $S_{11}(t)$  associés à chaque fluide ont été traités pour en extraire l'amplitude de l'écho A(t) réfléchi à l'interface entre la ligne à retard et le fluide. Celles-ci sont reportées sur la figure 8.5 en fonction de la température pour chacun des fluides.

L'analyse de cette figure montre clairement que la nature du fluide et la température influent sur l'amplitude des ondes réfléchies à l'interface entre la ligne à retard et les différents fluides. Cependant on peut constater que la nature du fluide a un impact beaucoup plus important sur l'évolution de l'amplitude des ondes réfléchies que la température. Comme nous pouvons nous y attendre (d'après la définition du coefficient de réflexion), pour une température donnée, l'amplitude la plus élevée est obtenue pour le fluide le moins visqueux (l'air). Ceci confirme, comme cela a déjà été démontré, la possibilité de mesurer la viscosité des fluides à l'aide d'une technique ultrasonore en ondes de cisaillement. Ces premières constatations indiquent que la technique ultrasonore possède une dynamique permettant de classer les fluides en fonction de leur viscosité et ainsi donner une image de leur caractère collant.

Pour aller plus loin dans cette analyse, le coefficient de réflexion a été calculé et reporté en fonction de la viscosité des fluides et ce pour les huit fluides testés (figure 8.6). Celui-ci est déterminé pour chaque fluide par le rapport entre l'amplitude du signal réfléchi à l'interface « LAR/fluide » et l'amplitude du signal de référence obtenue à l'interface « LAR/air ». La viscosité de chaque fluide, reportée en abscisse, a été mesurée par un rhéomètre à la température correspondant à celle de la mesure ultrasonore.

Cette représentation permet de montrer sans ambiguïté que le coefficient de réflexion est



FIGURE 8.5.: Évolution de l'amplitude (|A|) des ondes transversales (75 MHz) réfléchies à l'interface entre le ligne à retard et différents fluides en fonction de la température ( $\theta$ ). G1: cercles bleus, G2: cercles verts, G3: cercles magentas, G4: cercles rouges, W: étoiles bleues, O1: étoiles vertes, O2: étoiles magentas, T1: étoiles rouges.

corrélé à la viscosité du fluide. On peut également observer que le coefficient de réflexion est compris entre 0,7 et 1 pour la gamme de viscosité investiguée. Un changement de pente est observé autour d'une viscosité de 1 Pa  $\cdot$  s.

Ces premiers résultats indiquent également que la technique ultrasonore permet de caractériser différents fluides avec une bonne sensibilité. La technique est capable de faire la distinction entre l'air ( $\eta = 18.2 \ \mu Pa \cdot s \ a \ 20 \ ^{\circ}C$ ) et l'eau ( $\eta = 1 \ mPa \cdot s \ a \ 20 \ ^{\circ}C$ ). Elle permet également de discerner les neufs fluides. Seuls les fluides *O1* (huile étalon) et *T1* (sirop Teisseire<sup>®</sup>) sont plus difficilement discernables. Ces deux fluides présentent respectivement une viscosité à 20 \ ^{\circ}C de 76 \ mPa \cdot s et 29 \ mPa \cdot s.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats expérimentaux aux modèles présentés dans le chapitre 5 (paragraphe 5.1.3.3.2 et 5.1.3.3.3).

**8.1.1.2.1.** Interprétation des mesures en terme de comportement rhéologique des fluides. Les fluides viscoélastiques étudiés précédemment sont réputés newtoniens. Leurs modules de cisaillement s'expriment donc par (relation 5.25; chapitre 5) :

$$G = \jmath \,\omega \,\eta \tag{8.1}$$

Comme nous l'avons montré (relation 5.27, chapitre 5), leurs impédances acoustiques peuvent quant à elles être calculées par :

$$Z_{fluide}^{th\acute{o}rique} = \sqrt{\rho \, G} = \sqrt{\jmath \, \rho \, \omega \, \eta} \tag{8.2}$$



FIGURE 8.6.: Modules du coefficient de réflexion (r), pour des ondes transversales à 75 MHz, mesurés à l'interface entre le ligne à retard et différents fluides, en fonction de la viscosité  $(\eta)$  des fluides.

où la masse volumique et la viscosité du fluide notées respectivement  $\rho$  [kg/m<sup>3</sup>] et  $\eta$  [Pa · s] ainsi que la pulsation de l'onde  $\omega$  [rad/s].

Nous en avons déduit le coefficient de réflexion théorique à l'interface entre la ligne à retard et un fluide newtonien par (relation 5.51, chapitre 5) :

$$r^{th\acute{e}orique} = \frac{Z^{th\acute{e}orique}_{fluide} - Z_{LAR}}{Z^{th\acute{e}orique}_{fluide} + Z_{LAR}} \qquad \text{avec } Z^{th\acute{e}orique}_{fluide} = \sqrt{\jmath\rho\,\omega\,\eta} \tag{8.3}$$

La figure 8.7 présente une comparaison entre valeurs mesurées expérimentalement et valeurs calculées du coefficient de réflexion. Un nette différence apparaît pour les fluides les plus visqueux. Deux hypothèses peuvent être envisagées :

- *(HF1)* On peut supposer que les fluides ne se comportent plus comme des fluides newtoniens à la fréquence étudiée.
- (*HF2*) On peut supposer que la contrainte de cisaillement à l'interface « LAR/fluide » engendre le glissement du fluide sur la surface du transducteur, et donc que son adhérence à la ligne à retard est faible.

Dans la suite, nous allons discuter ces deux hypothèses en commençant par celle du fluide relaxant (HF1).



FIGURE 8.7.: Modules du coefficient de réflexion (r) à l'interface « LAR/fluide » en fonction de la viscosité  $(\eta)$  des fluides (pour les fluides W, T1, O1, G1, G2, G3, G4) selon le modèle newtonien et le modèle de Maxwell. Les mesures expérimentales sont représentées par des points rouges. Les coefficients de réflexion calculés selon le modèle newtonien sont représentés par des carrés bleus et le modèle de Maxwell est représenté par la courbe en pointillés noirs.

**8.1.1.2.2. Hypothèse du fluide relaxant** Précédemment nous avons montré un net désaccord entre expérience et théorie pour un modèle de fluide Newtonien adhérent parfaitement à la ligne à retard du transducteur. Nous nous demandons ici si l'hypothèse du fluide newtonien est valide dans la gamme des fréquences ultrasonores utilisées. Ce comportement Newtonien a en effet été déduit de mesures rhéologiques classiques, réalisées à l'aide d'un rhéomètre. Ce type d'appareil détermine les propriétés rhéologiques d'un fluide pour des taux de cisaillement imposés très faibles, obtenus par des oscillations de l'ordre de quelques hertz. Or lors de nos expérimentations, les fluides sont soumis à des taux de cisaillement beaucoup plus importants par l'onde ultrasonore transversale de fréquence 75 MHz. A cette fréquence le fluide peut ne plus avoir le temps de « s'écouler », et donc présenter une élasticité. Le modèle de Maxwell présenté dans le chapitre 5 (paragraphe 5.1.3.3.3) décrit le comportement de ce type de fluide. Dans ce modèle le fluide est caractérisé par deux constantes rhéologiques, une viscosité (basse fréquence) et un temps de relaxation.

$$G = \frac{\jmath \,\omega \,\eta}{1 + \jmath \,\omega \,\tau} \qquad \text{avec } \eta = \tau \,G_{\infty} \tag{8.4}$$

Nous avons recherché une valeur du temps de relaxation permettant une meilleure adéquation entre ce modèle et nos résultats expérimentaux. Concrètement, nous avons conservé les valeurs des viscosité mesurées au rhéomètre et cherché un temps de relaxation qui minimise l'écart au sens des moindres carrés entre les modules des coefficients de réflexions calculés (relation 8.2) et ceux mesurés. La valeur de l'impédance de la ligne à retard a été évaluée à 9 Mrayl.



FIGURE 8.8.: Temps de relaxation  $(\tau)$  des fluides en fonction de la viscosité  $(\eta)$ , calculé selon le modèle de Maxwell à partir de résultats expérimentaux.

Ces résultats sont présentés sur la figure 8.7. Les coefficients de réflexion expérimentaux sont représentés par des points rouges tandis que les carrés bleus représentent respectivement les coefficients de réflexion calculés selon le modèle newtonien et les pointillés suivant le modèle de Maxwell.

L'analyse de la figure 8.7 montre qu'il est possible d'obtenir un bon accord entre l'expérience et le modèle de Maxwell.

Les temps de relaxation sont reportés sur la figure 8.8. Le temps de relaxation le plus faible est obtenu pour les plus faibles valeurs de viscosité ( $\tau = 25$  ns à 4 Pa · s), il atteint  $\tau = 180$  ns à 110 Pa · s pour les plus fortes. Ces valeurs peuvent se justifier par la littérature [156]. En effet, les temps de relaxation associés à l'eau (fluide newtonien) et aux fluides polymères (non-newtonien) sont respectivement de l'ordre de la picoseconde et de la milliseconde.

Après avoir discuté de l'hypothèse (HF1) concernant le phénomène de relaxation des fluides, nous allons maintenant envisager l'hypothèse du glissement (HF2) en supposant le fluide purement visqueux.

**8.1.1.2.3.** Hypothèse de glissement du fluide Nous devons vérifier que l'hypothèse d'un glissement du fluide à la surface de la ligne à retard soit plausible. Du point de vue physique, lorsqu'on met en contact un fluide sur un substrat solide, les molécules du fluide

ont tendance à rester à distance des atomes du solide et une couche de faible densité se crée à l'interface. On parle de déplétion moléculaire. Cette couche de faible densité facilite le glissement du fluide sur la surface. Ce glissement se traduit par un abaissement de l'impédance acoustique vue par l'onde ultrasonore à travers l'interface entre le solide et le fluide (relation 5.87 et 5.93, chapitre 5). Il est décrit par l'équation de continuité (relation 5.76, chapitre 5) pour laquelle la vitesse relative du fluide par rapport au solide  $(v_1 - v_0)$  n'est pas nulle à l'interface. Elle diminue cependant à proximité du solide et il est souvent commode de définir une longueur de glissement *b* qui représente la distance à l'interface où la vitesse relative fluide/solide serait nulle. Une description microscopique des interactions entre cette couche de fluide et la surface d'un solide, basée sur la notion de mobilité moléculaire initiée par EINSTEIN, a été proposée par TOLSTOI puis complétée notamment par FRENKEL puis BLAKE. (cf. annexe A). Dans ce cas on peut exprimer l'impédance ramenée au niveau du transducteur par le modèle de Frenkel-Tolstoi-Blake :

$$Z_{ram} = \frac{Z_f}{1 + \frac{b}{n} Z_f} \tag{8.5}$$

avec b la longueur de glissement du fluide et  $\eta$  sa viscosité,  $Z_f$  l'impédance acoustique du fluide et  $Z_{ram}$  son impédance acoustique de surface associée en tenant compte du glissement.

<u>Remarque</u> : Dans le chapitre 5 nous avons montré que la longueur de glissement peut être reliée au module de glissement  $k_t^*$  par :

$$k_t^* = \frac{\eta}{b} \tag{8.6}$$

Dans le but de vérifier si l'hypothèse (HF2) est valide, nous cherchons à déterminer s'il existe des longueurs de glissement associées à chaque fluide qui permettent l'ajustement du modèle aux mesures expérimentales. Les longueurs de glissement ont été déterminées, pour chaque fluide, de façon à minimiser au sens des moindres carrés les écarts entre les coefficients de réflexions mesurés et calculés pour des fluides newtoniens. Comme précédemment la valeur de l'impédance de la ligne à retard a été prise à 9 Mrayl.

Les résultats sont reportés sur la figure 8.9 en fonction de la viscosité.

Les longueurs de glissement obtenues semblent aberrantes, elles sont de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Généralement ces grandeurs sont de l'ordre de quelques molécules constituant le fluide (quelques nanomètres dans le cas des fluides étudiés).

Par conséquent l'hypothèse du glissement de fluide newtonien sur la ligne à retard ne peut être retenue.

Les deux hypothèses formulées peuvent être également considérées conjointement. Elles conduisent toutes les deux à une augmentation du coefficient de réflexion et peuvent donc toutes les deux expliquer les résultats expérimentaux. On peut donc, lors du cisaillement imposé à l'interface entre une surface solide et un fluide, faire l'hypothèse que le fluide a un comportement viscoélastique et qu'un glissement à lieu à l'interface. Cependant



FIGURE 8.9.: Longueur de glissement (b) du fluide à l'interface transducteur/fluide obtenue par ajustement selon le modèle de Frenkel-Tolstoi-Blake, selon la viscosité  $(\eta)$  du fluide.

nous ne sommes pas en mesure de déterminer les paramètres liés au glissement (b) et au comportement viscoélastique  $(\tau)$  à partir d'une mesure de coefficient de réflexion. En effet, nous avons noté que le coefficient de réflexion dépend des impédances des deux milieux jouxtant l'interface et d'un paramètre  $k_t^*$  décrivant le glissement (relation 5.87, chapitre 5). Il est clair que du point de vue acoustique, la solution au problème (évaluer le paramètre  $k_t^*$ ) nécessite la connaissance des impédances des deux milieux, ce qui est peu concevable sur le plan de l'application, le dépôt étant à priori inconnu.

Du point de vue de l'application, le glissement du fluide représente sa mauvaise adhésion sur une surface. Un fluide qui glisse « colle » peu à la surface solide.

Nous pouvons remarquer que le glissement, tout comme la faible viscosité, elle aussi représentative d'un faible pouvoir collant, contribuent tous deux à augmenter la valeur du coefficient de réflexion. Inversement un fluide de forte viscosité, qui ne glisse pas sur l'interface, et qui présente donc un pouvoir collant important, donne une valeur faible au coefficient de réflexion. Du point de vue de l'application il nous parait donc tout à fait possible de discriminer un pouvoir collant à partir de la mesure du coefficient de réflexion de l'onde ultrasonore transversale.

Les différentes expérimentations présentées précédemment ont été conduites directement sur la ligne à retard de la sonde US. Ceci ne correspond pas à la situation de la mesure dans le cas de l'application. La finalité étant la caractérisation de dépôts laitiers sur des surfaces en acier inoxydable, une autre configuration de mesure doit être envisagée. Celle ci nous imposera d'introduire une interface supplémentaire liée au couplage de la sonde US à la surface en acier inoxydable (dans la suite appelé substrat). Les ondes générées par la sonde US doivent alors se propager à travers le nouveau milieu de couplage et le substrat avant d'atteindre l'interface à caractériser. Or en hautes fréquences, le milieu de couplage peut atténuer fortement, voire complètement, les ondes transversales le traversant. De plus la propagation des ondes transversales dans un substrat d'acier inoxydable implique une forte atténuation qui décroit en même temps que la fréquence de l'onde employée. Nous utiliserons dans la suite une onde ultrasonore de fréquence 25 MHz.

### 8.1.1.3. Influence de la fréquence de l'onde ultrasonore sur la caractérisation des fluides

Des expérimentations ont été réalisées avec une sonde US de fréquence 25 MHz en configuration de mesure directe sur la ligne à retard. Les huit fluides utilisés précédemment ont été évalués. Les résultats sont présentés en terme de coefficient de réflexion selon la viscosité des différents fluides sur la figure 8.10.



FIGURE 8.10.: Modules du coefficient de réflexion (r), pour des ondes transversales à 25 MHz, mesurés à l'interface entre la ligne à retard et différents fluides, en fonction de leur viscosité  $(\eta)$ .

À 25 MHz on observe que le coefficient de réflexion suit une tendance identique à celle obtenue à 75 MHz. Une légère dispersion du coefficient de réflexion est constatée pour l'eau (W) et le sirop teisseire<sup>®</sup> (T1). Une perte de sensibilité de la mesure du coefficient de réflexion se remarque pour des fluides de viscosité inférieure à 30 mPa · s ce qui se traduit par une plus grande dispersion des mesures sur la figure 8.15.

En comparant les résultats obtenus à 25 MHz et 75 MHz, figure 8.11, on constate que le classement des différents fluides reste identique et que seule une légère évolution du coefficient de réflexion est observée. On observe également que la valeur du coefficient de réflexion est légèrement supérieure dans le cas des mesures à 25 MHz ( $r_{25MHz} \simeq r_{75MHz}$ +



FIGURE 8.11.: Comparaison entre les modules du coefficient de réflexion (r) mesurés à l'interface entre la ligne à retard et différents fluides, pour des ondes transversales à 25 MHz (points verts) et 75 MHz (carrés noirs), en fonction de leur viscosité  $(\eta)$ .

0,04). On s'attendrait à un comportement opposé pour une fluide newtonien (ce qui n'est pas le cas des fluides étudiés aux fréquences utilisées).

Ces expérimentations nous permettent d'envisager de travailler à une fréquence plus faible sans pour autant provoquer une dégradation significative de la sensibilité de mesure. L'utilisation d'une fréquence plus basse est un bon compromis entre les pertes de propagation jusqu'à l'interface et la sensibilité de mesure.

Dans la prochaine sous-section nous allons à présent caractériser à 25 MHz ces mêmes fluides sur différents substrats pour des épaisseurs de fluides de 500  $\mu$ m.

### 8.1.2. Caractérisation de fluides visqueux sur différents substrats

A partir de l'analyse des mesures ultrasonores réalisées directement sur la ligne à retard de la sonde US, nous avons constaté que le coefficient de réflexion est un paramètre acoustique adapté pour caractériser la qualité d'une interface entre un solide et un fluide. La configuration de mesure, liée à l'application, va nécessiter de coupler, par de la cire ou un sirop de glucose, la sonde ultrasonore au substrat définissant l'interface avec le dépôt. La cire sera utilisée de façon à définir un assemblage mécaniquement rigide entre le capteur et le substrat (figure 8.12). Dans cette configuration le capteur peut rester couplé au substrat lors des mesures sur les différents fluides, ce qui n'introduit pas de biais de mesure.

L'optimisation de la qualité du couplage au substrat va conditionner la sensibilité de



FIGURE 8.12.: Configuration de mesure sur un substrat couplé à la sonde ultrasonore.

mesure. L'étude suivante a pour objectif de déterminer les conditions d'utilisation d'un milieu de couplage.

#### 8.1.2.1. Influence du couplant sur la mesure ultrasonore

Nous avons étudié l'influence de la nature du couplant et de son épaisseur maximale de façon à préserver une bonne sensibilité de mesure.

**8.1.2.1.1. Epaisseur de couplant** A partir des expérimentations présentées dans la sous-section 8.1.1.1, nous avons déterminé que le couplage est efficace pour une épaisseur de sirop de glucose inférieure à 50  $\mu$ m. Dans nos expérimentations nous avons choisit une épaisseur de couplant de 50  $\mu$ m pour garantir un couplage optimal.

**8.1.2.1.2.** Influence de la nature du couplant Dans le chapitre 6 nous avons introduit les différents protocoles permettant le couplage de la sonde US aux échantillons.

Le milieu couplant doit être peu atténuant et d'épaisseur minimale pour éviter les échos multiples se mélangeant aux échos provenant des interfaces à caractériser.

Une sonde US (de fréquence 25 MHz) a été couplée à une lame de verre, simulant le substrat, avec une épaisseur contrôlée de couplant (cire ou sirop de glucose pur). Nous avons porté notre attention sur la répétabilité de la mesure lorsqu'on utilise l'un ou l'autre couplant. Comme nos mesures sont effectuées à température ambiante, nous avons pris la température comme variable.

La figure 8.13, représente la valeur maximale de l'amplitude du  $1^{er}$  écho obtenu à l'interface « verre/air » en fonction de la température et ce pour chaque type de couplant. Quel que soit le couplant utilisé, l'évolution de l'amplitude des réflexions a un comportement linéaire dans la gamme des températures expérimentées. Cependant on constate que dans le cas du couplage à la cire il y a beaucoup moins de dispersion autour de la courbe de tendance (régression linéaire d'ordre 1), ce qui se justifie par la rigidité de l'assemblage.



FIGURE 8.13.: Amplitude réfléchie en extrémité de ligne à retard en fonction de la température, pour deux matériaux couplants (cire et sirop de glucose).

De plus dans le cas du couplage à la cire, on observe que l'amplitude de l'onde réfléchie à l'interface « verre/air » reste constante sur la gamme de températures contrairement au cas du couplage au glucose pur (figure 8.13). Le couplage à la cire est donc moins thermo-dépendant que celui au glucose.

**8.1.2.1.3. Choix du couplant adéquat** L'emploi d'un couplant solide comme la cire semble a priori le plus adéquat. La répétabilité, tout comme la stabilité en température, sont meilleures que pour le couplage au glucose.

Cependant notre objectif est de développer une technique de caractérisation de dépôts laitiers sur une surface d'acier inoxydable. Les caractéristiques de ces dépôts peuvent être altérés lorsqu'on fait fondre la cire lors du procédé de couplage de la sonde US. C'est pourquoi l'emploi du sirop de glucose s'avère nécessaire même si la répétabilité obtenue est moindre. La cire sera quand à elle utilisée lorsque les conditions de mesures le permettent.

Ces tests ont également permis de vérifier que quel que soit le type de couplant employé, la réalisation de mesures fiables et reproductibles nécessite le contrôle précis du positionnement de la sonde US avec une épaisseur contrôlée du couplant.

8.1.2.1.4. Comparaison des interfaces « verre/fluide » et « acier inoxydable/fluide » Lors de la caractérisation des échantillons (substrat + fluide modèle), la sonde US est couplée à l'échantillon avec 5  $\mu$ m de cire. L'épaisseur du film fluide déposé sur le substrat est fixée à 500  $\mu$ m.

Les expérimentations ont été réalisées à la fréquence de 25 MHz. Deux substrats ont été utilisés, un substrat de verre ainsi qu'un coupon en acier inoxydable. Ces substrats ont été choisis pour plusieurs raisons :

• Le verre : les propriétés de ce matériau sont les mêmes que la ligne à retard en silice. Ainsi les résultats obtenus directement sur la ligne à retard pourront être comparés avec ceux obtenus sur substrat de verre.

• L'acier inoxydable : ce matériau est couramment utilisé dans les IAA, de plus l'application de la technique ultrasonore porte sur la caractérisation de l'adhérence de protéines laitières sur l'acier inoxydable. L'étude de l'adhérence de milieux modèles sur l'acier inoxydable reste donc notre objectif principal.

Nous avons donc entrepris de mesurer les coefficients de réflexion associés aux différents fluides précédents pour les deux substrats. Ces résultats sont reportés en fonction de la viscosité des fluides, pour les deux substrats, sur la figure 8.14. On observe que le coefficient de réflexion est toujours corrélé avec la viscosité du fluide, ce qui montre que la technique ultrasonore peut être appliquée indépendamment du substrat (verre ou inox).



FIGURE 8.14.: Modules des coefficients de réflexion à l'interface entre le substrat et quatre fluides visqueux (G1, G2, G3, G4) en fonction de la viscosité des fluides.

Cependant la sensibilité de la mesure du coefficient de réflexion, est plus faible avec l'acier inoxydable. En effet, le coefficient de réflexion varie entre 0,98 et 0,93 pour l'acier inoxydable et entre 0,91 et 0,68 pour le verre, pour la gamme de viscosité étudiée. Ceci constitue une limite de notre dispositif qui a été discutée dans le chapitre 5. En effet, l'impédance acoustique du substrat en acier inoxydable ( $Z_{inox} = 24, 5 \ MRayl$ ) est beaucoup plus élevée que celle du substrat de verre ( $Z_{verre} = 9 \ MRayl$ ). Ceci se traduit, à partir de la relation 5.51 qui exprime le coefficient de réflexion (dans le cas de la continuité des contraintes et déplacements à travers l'interface), par une valeur plus élevée du coefficient de réflexion dans le cas d'une interface « inox/adhésif ». Par conséquent, la dynamique du coefficient de réflexion, définie entre  $r_{inox/adhésif}$  et 1, est plus faible dans ce cas.

De plus, dans le chapitre 5 nous avions montré que le coefficient de réflexion était une mesure globale qui dépendait de la qualité de l'interface entre deux milieux mais aussi des propriétés acoustiques des milieux traversés, et donc du substrat. En conséquence, la mesure que nous obtenons est relative et il n'est pas possible de faire de comparaison en termes de coefficient de réflexion entre les résultats obtenus sur verre et sur acier inoxydable.

En revanche, on peut observer que quel que soit le substrat, l'évolution du coefficient de réflexion avec la viscosité des fluides déposés suit la même tendance. On note une décroissance du coefficient de réflexion avec la viscosité du fluide, et ce quel que soit le substrat.

Si nous reportons les mesures de coefficient de réflexion obtenues à l'interface « verre/fluide » et « inox/fluide » avec celles obtenues directement sur la ligne à retard, à la fréquence de 25 MHz (figure 8.15), nous observons une même tendance pour les deux configurations.



FIGURE 8.15.: Modules des coefficients de réflexion en fonction de la viscosité des fluides pour les différentes interfaces.

D'autre part, si on s'intéresse plus particulièrement au coefficient de réflexion obtenu à l'interface « LAR/fluide » ainsi qu'à l'interface « verre/fluide », on constate que les valeurs du coefficient de réflexion sont pratiquement identiques. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la ligne à retard de la sonde US présente des propriétés similaires au substrat de verre.

### 8.1.3. Conclusions

Cette première section, consacrée à la caractérisation de l'adhérence de milieux viscoélastiques sur surfaces solides, a permis de valider la technique ultrasonore appliquée à l'évaluation du pouvoir collant d'un fluide sur un substrat.

Dans un premier temps nous avons déterminé, à partir de mesures expérimentales réalisées directement sur la ligne à retard du transducteur, le protocole garantissant la répétabilité de la mesure ultrasonore. Nous avons ainsi déterminé l'épaisseur minimale de fluide n'introduisant pas de biais de mesure. Celle-ci est d'ailleurs beaucoup plus faible que l'épaisseur des dépôts laitiers étudiés dans cette thèse. Par conséquent, l'application de la technique de mesure aux dépôts laitiers ne devrait pas entraîner de biais de mesure.

Des mesures préliminaires ont été réalisées avec des ondes transversales à 25 MHz et 75 MHz. Celles-ci on permis de montrer que la méthode ultrasonore proposée pour rendre compte de la qualité d'une interface présente une bonne sensibilité vis à vis de la viscosité du fluide. Les mesures d'adhérence sont en accord avec un indicateur rhéologique traditionnel employé pour évaluer le pouvoir collant de fluides dans les industries : la viscosité.

Nous avons également étudié l'influence de la fréquence de l'onde employée et son impact sur la caractérisation de fluides. Cette étude nous a permis d'envisager l'emploi d'ondes à une fréquence de 25 MHz ce qui permet notamment la caractérisation de fluides sur des substrats en verre ou en acier inoxydable.

L'avantage majeur de la technique ultrasonore est qu'elle peut être utilisée lorsque les méthodes rhéologiques ne peuvent être envisagées pour évaluer l'adhérence. La méthode ultrasonore donne une information globale intégrant à la fois les propriétés de glissement à l'interface et les propriétés rhéologiques du fluide. Elle offre de nombreuses perspectives notamment en ce qui concerne la caractérisation de surfaces anti-adhésives et la caractérisation de divers milieux fluides agroalimentaires.

Nous avons observé dans ce qui précède que le coefficient de réflexion ne permettait pas de découpler les propriétés d'interfaces de celles du milieu fluide. C'est pourquoi nous avons étudié l'adhérence entre deux milieux solides où seules les propriétés d'interface sont modifiés. Ces résultats font l'objet de la section suivante.

### 8.2. Caractérisation d'interfaces « solide/solide »

Nous avons établi que dans le cas d'interfaces « solide/fluide » il était impossible de faire varier les propriétés d'adhésion indépendamment des variations de propriétés des fluides. Ceci nous a conduits à évaluer d'autres interfaces, notamment « solide/solide ». En effet l'adhésion de deux solides peut se faire par activation plasma des surfaces, sans interposition d'un milieu adhésif supplémentaire.

Notre choix s'est porté sur l'évaluation de la qualité d'adhésion entre un polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS), et un substrat de verre. Différentes qualités d'adhésion peuvent être obtenues par fonctionnalisation de la surface.

### 8.2.1. Elaboration d'échantillons et mesures préliminaires

La littérature montre qu'il est possible d'obtenir une adhésion forte du PDMS sur une surface de verre par fonctionnalisation de surface (activation par plasma oxygène...) [106]. Cette propriété est recherchée notamment lors de la conception de systèmes microfluidiques. De nombreux paramètres entrent en jeu lors de la formation des liaisons entre le verre et le PDMS par les procédés d'activation par plasma et plusieurs publications font état de qualité d'adhésion variables en fonction de la nature du plasma, des surfaces traitées et du temps de traitement [13]. On définit par *échantillon* l'assemblage constitué entre une éprouvette de PDMS et un substrat de verre.

Du point de vue acoustique, la production de tels échantillons apporte un avantage majeur. En effet, en modulant uniquement la qualité d'interface entre le verre et le PDMS, nous sommes en mesure de caractériser la qualité d'adhésion du PDMS. Dans ce cas de figure les milieux ont des propriétés intrinsèques identiques, les variations du coefficient de réflexion peuvent donc être attribuées uniquement aux propriétés d'interfaces.

Dans un premier temps nous avons donc élaboré un protocole de réalisation des éprouvettes de PDMS permettant de garantir la reproductibilité des échantillons. Cellesci sont obtenues par un procédé de moulage dont le protocole est décrit dans le chapitre 7. Pour obtenir des qualités d'adhésion différentes entre le verre et l'éprouvette de PDMS nous avons réalisé des échantillons selon trois configurations :

- un substrat de verre brut sur lequel on fait adhérer une éprouvette de PDMS n'ayant subi aucun traitement. L'adhésivité obtenue est très faible, de l'ordre de grandeur d'un ruban adhésif. Pour des questions pratiques nous nommons cette configuration « PDMS stick ». L'échantillon correspondant porte le label *TEST1*.
- un substrat de verre brut sur lequel on fait adhérer une éprouvette de PDMS ayant subi sur sa surface une activation par plasma oxygène. L'adhésion obtenue entre le substrat de verre et le PDMS est alors très forte. Cette configuration est nommée « PDMS plasma ». Nous l'identifions par le label *TEST2*.
- un substrat de verre sur lequel on fait adhérer une éprouvette de PDMS mais dont la surface de chaque matériau a subi une activation plasma oxygène. L'adhésion obtenue entre les deux matériaux est également très forte. Cette configuration est nommée « PDMS double plasma ». Nous l'identifions par le label *TEST3*.

A partir de ces échantillons, nous souhaitons vérifier que la technique ultrasonore permet de caractériser leur interface (verre/PDMS). Le choix de ces échantillons de test n'est pas anodin. En effet nous sommes certains que les adhésions entre les échantillons TEST1 et TEST2 diffèrent fortement. Dans le premier cas, l'éprouvette de PDMS se détache de son substrat de verre en exerçant une simple pression contrairement aux autres qui ne se détachent pas, même en exerçant une forte traction. En revanche nous ne pouvons pas quantifier la qualité d'adhésion entre les échantillons TEST2 et TEST3 sans réaliser de mesures physiques quantitatives (test de traction...).

Les mesures préliminaires consistent alors à caractériser ces trois échantillons pour vérifier que l'onde réfléchie à l'interface entre le substrat de verre et l'éprouvette de PDMS est bien sensible aux propriétés d'interface. Lors des expérimentations, la sonde US est couplée aux échantillons avec de la cire selon le protocole de couplage décrit dans le chapitre 6. Les trois échantillons (*TEST1*, *TEST2* et *TEST3*) ont été caractérisés à une fréquence de 20 MHz. Le substrat de verre seul (entouré d'air) est également caractérisé dans le but d'obtenir une mesure de référence et de permettre plus tard la détermination du coefficient de réflexion à l'interface d'intérêt (substrat de verre/PDMS). La température au niveau de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une sonde de température avant chaque mesure.



FIGURE 8.16.: Amplitude des réflexions à l'interface substrat de verre/PDMS pour trois configurations au cours du temps. La mesure de référence représente les réflexion à l'interface substrat de verre/air.

L'échogramme (figure 8.16) représente l'évolution de l'amplitude de l'onde réfléchie sur l'interface d'intérêt (entre le substrat de verre et le PDMS) au cours du temps.

Ce résultat montre que la technique ultrasonore est en mesure de distinguer les différents échantillons étudiés. En effet, on constate que l'observation des réflexions à l'interface « verre/PDMS » permet de classer les différentes qualités d'interfaces. Plus précisément, l'amplitude de l'onde réfléchie à l'interface entre le substrat de verre et l'éprouvette de PDMS, varie selon l'échantillon. L'amplitude la plus importante est obtenue avec la mesure de référence (le substrat de verre seul). L'amplitude la plus faible est observée pour l'échantillon TEST3, nous constatons que son amplitude est tellement faible qu'il est difficile de distinguer les réflexions à l'interface entre le substrat de verre et l'éprouvette. L'amplitude des échantillons TEST1 et TEST2 est comprise entre ces deux extrêmes. La plus élevée est associée à l'échantillon TEST1 qui correspond à la configuration « PDMS stick ». Ces résultats sont attendus, la caractérisation permet bien de discerner la configuration « PDMS stick » (adhésion faible) des configurations « PDMS plasma » et « PDMS double plasma » (adhésion forte) à partir de l'observation de l'amplitude réfléchie. En revanche nous ne pouvons vérifier sans une autre approche, que l'adhésion de type « PDMS double plasma » est plus élevée que celle de type « PDMS plasma », comme nous le laisse penser la mesure ultrasonore.

Afin d'évaluer l'adhésion des différents échantillons, des mesures de force ultime d'arrachement ont été nécessaires. Celles-ci ont été employées pour définir et étalonner le protocole de mesure à l'aide de la machine de traction. Pendant ces essais les éprouvettes se sont rompues avant de pouvoir quantifier la force ultime de détachement substrat/éprouvette (encore appelée arrachement). L'essai de traction avec l'échantillon de type « PDMS double plasma » a conduit à la rupture de l'éprouvette en deux parties. L'une d'entre elle est toujours assemblée au substrat de verre. Nous pouvons conclure que la force d'adhésion est supérieure à la force de cohésion de l'éprouvette. Dans le cas de l'échantillon de type « PDMS plasma », l'essai s'est conclu par la séparation de l'éprouvette au niveau de l'interface : l'adhésion est donc plus faible.

À partir de ces observations nous pouvons conclure que la technique ultrasonore permet de distinguer des qualités d'interfaces et de les classer en fonction de l'amplitude de l'onde réfléchie.

La qualification de la méthode ultrasonore dans son aptitude à quantifier les propriétés d'interface « solide/solide » nous a conduits à augmenter le nombre d'échantillons présentant différentes qualités d'adhésion et à comparer les tests destructifs aux résultats des mesures ultrasonores.

## 8.2.2. Analyse de la reproductibilité de la mesure ultrasonore dans le cas d'interfaces « solide/solide »

D'autres échantillons ont été réalisés pour obtenir quatre « types d'interfaces ». Nous avons reproduit les trois configurations précédentes en y introduisant un autre cas :

- substrat de verre non traité sur lequel on fait adhérer une éprouvette de PDMS non traitée (identifiés *PDMS1*, *PDMS2*) : type « PDMS stick ».
- substrat de verre ayant subi sur sa surface une activation par plasma oxygène sur lequel on fait adhérer une éprouvette de PDMS non traitée (identifiés *PDMS3*, *PDMS4* et *PDMS5*): type « verre plasma ».
- substrat de verre non traité sur lequel on fait adhérer une éprouvette de PDMS ayant subi sur sa surface une activation par plasma oxygène (identifiés *PDMS6*, *PDMS7* et *PDMS8*) : type « PDMS plasma ».
- substrat de verre sur lequel on fait adhérer une éprouvette de PDMS mais dont la surface de chaque matériau a subi une activation plasma oxygène (identifiés *PDMS9*, *PDMS10* et *PDMS11*) : type « PDMS double plasma ».

Nous avons utilisé pour ces essais une sonde US de fréquence centrale 25 MHz qui s'est révélé moins sensible et nous a imposé un couplage de la sonde US au substrat de verre à l'aide de fluides visqueux (glucose pure). Le couplage à la cire s'est révélé inefficace pour cette nouvelle sonde.

Dans le but d'estimer la répétabilité de la mesure US, nous avons caractérisé plusieurs fois chaque échantillon. Ces résultats sont présentés sur la figure 8.17. Pour chaque échantillon, le coefficient de réflexion, à l'interface entre le substrat de verre et le PDMS,



FIGURE 8.17.: Coefficients de réflexion à l'interface substrat de verre/PDMS en fonction de la force de traction pour quatre configurations (« PDMS Stick » : cyan, « PDMS plasma » : magenta, « Verre plasma » : vert, « PDMS double plasma » : rouge).

est représenté en fonction de la valeur ultime de la force d'arrachement relevée lors des tests de traction.

Sur cette figure, chaque type d'interface est représenté par une couleur et chaque symbole dans une couleur donnée représente un échantillon de PDMS (numéroté de 1 à 11).

Nous pouvons parfois observer une dispersion de la valeur du coefficient de réflexion pour un échantillon donné, bien plus élevée que celle observée dans le cas de la caractérisation de fluides sur substrats. Cette dispersion visible sur l'axe des ordonnées n'est cependant pas systématique. Ceci peut être dû, dans le cas de l'échantillon de type « PDMS stick » (en bleu), à la difficulté de reproduire la mise en contact de façon identique. Dans le cas des autres configurations (vert, magenta et rouge), ceci peut aussi s'expliquer par la difficulté de reproduire, pour chaque éprouvette, la qualité d'adhésion (nombres de points de contact et localisation...). En effet l'assemblage substrat/PDMS est manuel et nous ne pouvons apporter de garantie sur la reproductibilité de la mise en contact.

Les résultats des mesures de traction ne sont pas toujours conformes aux résultats attendus. Des ruptures cohésives ont lieu dans le cas des fortes liaisons (« PDMS plasma » et « PDMS double plasma »). Dans certains cas, le défaut de cohésion intervient au sein de l'éprouvette (figure 8.18). Dans d'autres cas on constate un défaut de cohésion au niveau de l'interface entre le substrat de verre et l'éprouvette (figure 8.19). Ces deux types de défaut de cohésion apparaissent dans le cas des configuration de type « PDMS plasma » et « PDMS double plasma ». Cependant l'analyse des forces ultimes d'arrachement de l'éprouvette ne nous ont pas permis d'affirmer que les liaisons obtenues


avec la configuration « PDMS double plasma » sont les plus fortes.

FIGURE 8.18.: Défaut de cohésion de l'éprouvette de PDMS au niveau de l'épaulement après un test de traction.



FIGURE 8.19.: Défauts de cohésion à l'interface entre le substrat de verre et l'éprouvette de PDMS après un test de traction.

Ces résultats mitigés nous amènent aussi à mettre en doute la sensibilité de la sonde ultrasonore pour cette analyse. Ceci-dit on sait également qu'il existe un manque de reproductibilité induit par l'application des tests mécaniques de traction. Ces biais ont déjà été soulignés dans la partie bibliographique.

#### 8.2.3. Caractérisation d'une éprouvette soumise à une force de compression

Dans nos expériences, nous avons constaté lors de la caractérisation des échantillons en configuration « PDMS stick » que le coefficient de réflexion pouvait varier fortement. Nous pensons que ce biais de mesure peut être relié à la qualité de l'interface entre l'éprouvette de PDMS et le substrat de verre. En effet, l'éprouvette de PDMS est déposée manuellement sur le substrat de verre : ce qui ne permet pas de contrôler la force exercée sur l'éprouvette pour chaque échantillon.

Or nous pouvons supposer que la force exercée sur le PDMS modifie son adhésivité. En appliquant une force croissante sur l'éprouvette de PDMS nous pensons augmenter l'adhérence au niveau de l'interface. La force de friction augmente et s'oppose à la composante tangentielle de la force appliquée; le cisaillement provoqué par l'onde transversale.

C'est pourquoi nous avons étudié le comportement du coefficient de réflexion à l'interface entre la ligne à retard et le PDMS lorsqu'on lui applique une force de compression croissante et contrôlée. Dans ce cas les surfaces ne sont pas traitées avec un plasma oxygène.



FIGURE 8.20.: Caractérisation d'une éprouvette de PDMS soumise à une force de compression.

Lors de ces expérimentations nous avons employé un rhéomètre (AR2000ex, TA Instrument) qui possède un capteur de force au niveau du plan de référence. Nous avons ainsi utilisé cette caractéristique pour contrôler la force exercée par la sonde US sur l'éprouvette. La surface inférieure de l'éprouvette de PDMS est placée sur le plan de référence du rhéomètre puis la sonde US est amenée à son contact (figure 8.20). Le positionnement initial de la sonde US par rapport à l'éprouvette est ajusté pour obtenir une force exercée de 0,1 N. Ce positionnement nous permet de normaliser les mesures ultrasonores.

Le coefficient de réflexion est mesuré en fonction de la force exercée sur l'éprouvette pour des forces comprises entre 0, 1 N et environ 6 N. Les résultats sont reportés sur la figure 8.21 où chaque symbole représente une mesure. Deux séries de mesures sont présentées (en bleu et en rouge).



FIGURE 8.21.: Coefficient de réflexion à l'interface LAR/PDMS en fonction de la force de compression exercée sur l'éprouvette de PDMS. Deux séries de mesures sont présentées en bleu et en rouge.

À partir du comportement du coefficient de réflexion en fonction de la force de compression exercée, nous pouvons distinguer trois zones nommée  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$ .

Pour une force inférieure à 1,5 N, le coefficient de réflexion décroit linéairement avec la force appliquée sur le PDMS. Le coefficient de réflexion reste constant dans la zone  $P_2$ et croit parfois linéairement avec une pente importante dans la zone  $P_3$ . Ainsi pour une force exercée de 5,4 N le coefficient de réflexion associé est  $|r| \simeq 0,915$ .

Dans la zone  $P_1$ , la force croissante exercée sur le PDMS augmente la force de friction. L'adhérence entre le PDMS et la surface de la ligne à retard tend alors à augmenter. Pour l'acousticien, ceci ce traduit par une transmission plus aisée de l'onde transversale à travers l'interface. Ainsi le comportement du coefficient de réflexion observé dans cette zone peut être associé à la caractérisation de l'adhérence.

Dans la zone  $P_2$  nous observons que la valeur du coefficient de réflexion reste constante pour des forces exercées comprises entre 1, 4 N et 4, 2 N. Ce plateau peut être attribué à une limite physique pour la configuration considérée ou encore à la sensibilité de la technique employée. L'adhérence obtenue dans cette zone est alors maximale, d'où la valeur constante du coefficient de réflexion.

En revanche une forte augmentation du coefficient de réflexion est observée dans la zone  $P_3$ . Cette variation brutale traduit probablement la dégradation de la qualité de l'interface suite à la force de compression exercée. En effet les coefficients de Poisson du

verre et du PDMS sont très différents (respectivement compris entre 0,2 à 0,3 et proche de 0,5). Toute force de compression appliquée va donc se traduire par une sollicitation de cisaillement de l'interface qui entraine la dégradation de la qualité de l'interface.

#### 8.2.4. Conclusions sur la caractérisation d'interfaces solide/solide

La caractérisation d'interfaces modèles de type « solide/solide » nous a apporté la confirmation de la sensibilité des méthodes ultrasonores à la qualité des interfaces. Dans le cas où la qualité d'adhésion est obtenue sans interposer un milieu adhésif, la mesure de l'amplitude du signal réfléchie en ondes transversales à l'interface donne accès à la qualité d'adhésion.

Dans un deuxième temps nous avons abordé la problématique de la répétabilité des échantillons. Nous ne sommes cependant pas parvenus à garantir la reproductibilité des échantillons et des mises en contact, en dépit des nombreuses précautions prises. Par conséquent les expérimentations ne nous ont pas permis de conclure à une reproductibilité dans la quantification de l'adhésion. La technique employée (activation par plasma oxygène) ne nous a pas permis d'obtenir des qualités d'adhésion suffisamment maitrisées et quantifiables de manière conventionnelle. Les essais de traction sur les éprouvettes de PDMS (de type « PDMS double plasma » et « PDMS plasma ») ont montré que les forces d'adhésion étaient bien supérieures à la force de cohésion du PDMS.

Enfin nous avons fait varier la force de friction en augmentant la force de compression appliquée à l'interface. Une mise en contact plus intime des surfaces, sous l'effet de la pression, s'accompagne d'une augmentation de la force de friction.

## Synthèse sur la caractérisation des interfaces modèles « solide/fluide » et « solide/solide »

Les expérimentations conduites sur les fluides ont montré que les ondes transversales, à travers la mesure du coefficient de réflexion, étaient corrélées à la mesure de viscosité. Cette étude a été conduite sur des fluides de viscosités s'étalant sur une une large gamme (de 1 mPa  $\cdot$  s à 190 Pa  $\cdot$  s). Nous avons considéré la mesure de viscosité d'un fluide comme un paramètre indicateur de l'adhérence. Nous avons montré que les phénomènes de glissement et de comportement viscoélastique peuvent intervenir conjointement ou individuellement et modifier le coefficient de réflexion. Le coefficient de réflexion est une mesure globale qui ne permet pas d'isoler la contribution du glissement et des milieux viscoélastiques.

L'étude de l'adhésion entre deux milieux solides nous a conduit à caractériser l'adhésion entre un polymère, le polydiméthilsiloxane, et un substrat de verre. Différents types d'adhésion ont été réalisés par fonctionnalisation de surface (activation par plasma oxygène). Nous avons mis en évidence qu'à partir de l'analyse des ondes réfléchies nous pouvons distinguer des conditions d'interface « solide/solide » différentes. Notamment nous avons montré que la technique ultrasonore offrait des possibilités pour distinguer des qualités d'adhésion différentes (« PDMS stick », « double plasma »). Par ailleurs nous avons évoqué qu'il était très difficile de maitriser toute la chaine d'actions (du protocole de fabrication à la mise en contact) pour reproduire des cas d'adhésion parfaitement similaires. Ceci rend l'interprétation de nos résultats très délicate et nous empêche de conclure définitivement sur la possibilité de classifier les interactions solide/solide à travers l'analyse du coefficient de réflexion.

Nous avons cependant démontré que lorsque les forces de mise en contact peuvent être contrôlées, le coefficient de réflexion peut être employé pour la caractérisation de l'adhérence. Il est alors possible de distinguer de faibles variations de la qualité d'interface. Ces résultats découlent de l'étude du comportement du coefficient de réflexion lorsqu'on soumet le PDMS à une force de compression. Dans ce cas on montre que les forces de friction interviennent et contribuent à l'adhérence.

Même si d'autres travaux complémentaires restent nécessaires pour étoffer ces interprétations, cette étude montre que la technique ultrasonore présente des possibilités quant à l'évaluation de la qualité d'une interface entre deux milieux.

# 8.3. Application aux dépôts laitiers : caractérisation de dépôts protéiques sur substrats en acier inoxydable

Les résultats obtenus sur les matériaux fantômes ont permis de mettre au point la technique ultrasonore et de révéler sa capacité à caractériser l'adhésion de type « so-lide/fluide » mais également de « solide/solide ». Ceci ouvre des perspectives quant à la caractérisation de l'adhésion de milieux viscoélastiques que sont les dépôts laitiers.

#### 8.3.1. Protocole de mesure ultrasonore



FIGURE 8.22.: Configuration de caractérisation ultrasonore des dépôts laitiers sur substrat en acier inoxydable.

Les échantillons caractérisés dans cette étude sont constitués d'un substrat en acier inoxydable recouvert par un dépôt laitier sec. Le couplage de la sonde US à l'échantillon (sur la surface opposée au dépôt) est réalisé avec du sirop de glucose. Pour rappel nous ne pouvons employer la cire car le procédé de chauffe du substrat (pour faire fondre la cire) risque d'altérer les propriétés du dépôt et donc nuire à la reproductibilité des mesures US.

Lors du procédé de couplage, l'échantillon doit être disposé de manière à autoriser le couplage la surface inférieure du substrat et la sonde US. L'échantillon (face dépôt) est positionné sur une bague métallique reposant sur le plan de référence du rhéomètre. Cette bague permet de garantir le parallélisme entre la surface de couplage et la surface du transducteur. Le couplage est ensuite réalisé avec 5  $\mu$ m de sirop de glucose. La sonde US est alors reliée électriquement à l'analyseur de réseau pour permettre les mesures (figure 8.22).

Lors des expérimentations, des dépôts laitiers ont été caractérisés avec la sonde US à 25 MHz. Des mesures US ont été réalisées pour deux configurations de dépôts :

- des dépôts laitiers de même composition physico-chimique formés dans les mêmes conditions sur différentes surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable.
- des dépôts laitiers de composition chimique différente formés dans les même conditions sur un substrat d'acier inoxydable classique (non fonctionnalisé).

<u>Remarque</u> : Des mesures de références ont été réalisées pour chaque coupon brut (sans dépôts) afin de pouvoir calculer le coefficient de réflexion par la suite.

# 8.3.2. Caractérisation US de dépôts de β-Lactoglobuline sur surfaces fonctionnalisées d'acier inoxydable

La figure 8.23 présente l'évolution du coefficient de réflexion en fonction de l'angle de contact (pour de l'eau). On observe un accroissement du coefficient de réflexion avec la valeur de l'angle de contact. D'après le résultats de caractérisation de milieux modèles, cela signifie que l'adhésion du dépôt augmente avec la valeur de l'angle de contact. Ces résultats sont cohérents avec la littérature. Il est largement admis que la résistance au nettoyage des dépôts augmente lorsque l'angle de contact diminue [85]. Dans les IAA, des modifications de propriétés de surface sont souvent effectuées (énergétique, topographique) pour réduire les encrassements de surfaces [20].

À ce stade, il est difficile de conclure sur la dispersion des mesures expérimentales. En effet, les dépôts encrassant obtenus sont hétérogènes et sont très poreux, ce qui peut engendrer des erreurs de mesures se traduisant par une dispersion de la valeur du coefficient de réflexion.

De plus, les rugosités moyennes des surfaces des coupons d'acier inoxydable, induites par les différents procédés de traitement de surface ne sont pas rigoureusement identiques (reportées dans la Table 7.1, chapitre 7). Par exemple, l'échantillon WTS7 a une rugosité de 141 nm et l'échantillon WTS4 une rugosité de 54 nm, ce qui peut expliquer les dispersions des mesures. Ceci est cohérent avec les travaux de HAMZE ET AL., qui ont montré que la masse de dépôt formée est fonction de l'angle de contact mais aussi de la rugosité moyenne des substrats en acier inoxydable [69].



FIGURE 8.23.: Représentation du coefficient de réflexion à l'interface « substrat inox/dépôt laitier » en fonction de la valeur de l'angle de contact (pour de l'eau) mesurée à la surface des substrats en acier inoxydable.

# 8.3.3. Caractérisation US de dépôt de $\beta$ -Lactoglobuline, suivant différentes teneur en calcium, sur surfaces d'acier inoxydable

Des études au menées au laboratoire par différents auteurs [63, 118] ont montré que la teneur en calcium d'une solution laitière peut avoir un impact important sur la dénaturation des espèces protéiques. Ce phénomène modifie l'agrégation des protéines et la cinétique de formation des dépôts (figure 8.26) ainsi que la masse de dépôt (figure 8.27). De plus, il a été prouvé que la structure et l'apparence du dépôt dépend de la teneur en calcium.

Les images MEB<sup>1</sup> des échantillons encrassés par les protéines, selon différentes teneur en calcium, le confirment.

Sur la figure 8.24, quatre échantillons de teneur en calcium comprise entre 60 mg/L et 99 mg/L sont présentés. On remarque que le dépôt présentant la plus faible teneur en calcium apparait très dense et granuleux. Plus la teneur en calcium augmente, plus la structure du dépôt devient hétérogène et poreuse ce qui modifie les propriétés d'adhésion.

Les résultats de la caractérisation ultrasonore sont présentés sur la figure 8.25. Nous constatons sur la figure 8.25 que la dispersion des résultats est importante. Cependant la tendance générale montre un accroissement de la valeur du coefficient de réflexion (attribué à la diminution de l'adhérence du dépôt) avec l'augmentation de la teneur en calcium. Ces résultats sont cohérents avec ce qui était prévisible. En effet, lorsque la

<sup>1.</sup> Microscopie Electronique à Balayage.



FIGURE 8.24.: Images MEB de dépôts de protéines de lactosérum obtenus avec différentes concentrations de calcium (images réalisées par G. Ronse).



FIGURE 8.25.: Représentation du coefficient de réflexion en fonction de la concentration en calcium du dépôt de  $\beta$ -Lactoglobuline.

teneur en calcium est forte, le dépôt est plus aéré dû à la présence de calcium imbriqué dans le dépôt et l'adhérence du dépôt diminue. La valeur du coefficient de réflexion est minime dans le cas de l'échantillon présentant la teneur en calcium la plus faible (|r| = 0,5 pour WCa1 : 60 mg/L). Cette dernière croit lorsque la teneur en calcium augmente pour atteindre la valeur |r| = 0,7 pour l'échantillon avec la teneur la plus élevée (WCa6 : 99 mg/L).



FIGURE 8.26.: Perte de charge dans l'installation en fonction de la teneur en calcium de la solution de  $\beta$ -Lactoglobuline pour régime d'écoulement constant :  $R_e = 3000$  (données extraites d'une étude menée au laboratoire par GUÉRIN ET AL.).



FIGURE 8.27.: Masse de dépôt dans un échangeur à plaque en fonction de la teneur en calcium des solutions protéiques de  $\beta$ -Lactoglobuline, pour un  $R_e = 3000$  (données extraites d'une étude menée au laboratoire par GUÉRIN ET AL.).

### 8.4. Conclusions sur la caractérisation de dépôts laitiers

L'application de la technique ultrasonore sur les dépôts laitiers a été abordée de deux manières. Dans un premier temps nous avons cherché à évaluer des dépôts aux propriétés identiques formés sur différentes surfaces d'acier inoxydable. Ainsi nous avons réalisé des substrats en acier inoxydable avec différentes propriétés de surfaces pour tenter de faire varier l'adhésion. Les dépôts ont été formés dans des conditions identiques. Ainsi, seule la qualité d'adhésion entre la surface du substrat d'acier inoxydable et du dépôt est modifiée.

Dans un second temps, une autre stratégie consistant à jouer sur la composition chimique du dépôt a été mise en place pour tenter de moduler la qualité d'adhésion entre le substrat et le dépôt.

Les mesures ultrasonores ont donné des résultats cohérents avec ce qui était prévisible, à savoir la diminution de l'adhérence avec l'augmentation de la teneur en calcium et une diminution du pouvoir collant avec l'angle de contact. Même si les mesures sont très dispersées, une tendance générale se dégage. Notons qu'il existe très peu de travaux (voire aucun) dans la littérature concernant le pouvoir collant des dépôts laitiers ce qui rend la confrontation difficile.

## **Conclusion générale**

Ce travail de recherche a été initié suite à une action de recherche régionale. Son objectif initial consistait à évaluer le potentiel des méthodes ultrasonores pour le suivi et la caractérisation d'encrassement dans les procédés agroalimentaires. En particulier l'encrassement des outils de production de l'industrie agroalimentaire se caractérise par une grande variabilité de la nature du dépôt et de son adhésion en paroi. La nature du dépôt peut varier d'un fluide viscoélastique à un solide texturé. Dans ces conditions les phénomènes physiques mis en jeux sont eux aussi très différents.

De nombreuses approches ont déjà été proposées mais sont souvent difficiles à mettre en oeuvre, notamment dans le cadre d'applications industrielles. Tous ces éléments nous ont conduits à imaginer une technique de mesure non invasive qui pourrait répondre aux exigences de la quantification de l'adhésion de dépôts encrassants dans les installations.

Cette thèse est articulée en trois parties. Dans la première partie, le chapitre 1 expose les principaux phénomènes mis en jeux lors de la formation des dépôts laitiers. Les différents mécanismes qui ont lieu lorsque des traitements thermiques sont appliqués aux solutions laitières ont été décrits. En effet ce processus est à l'origine de la formation d'encrassements indésirables. Ces encrassements ont un impact non négligeable pour les industries concernées. Cependant les techniques de suivi de l'encrassement ne permettent pas la quantification de l'adhérence ou du pouvoir collant d'un dépôt sur une surface. Leur principale lacune réside dans la difficulté à obtenir une grandeur physique rendant compte du caractère adhérent ou collant du dépôt sur le substrat. Elles s'attachent plutôt à détecter la formation du dépôt et/ou à obtenir une image du facteur d'encrassement.

Dans les chapitres 2 et 3 suivant, nous avons donc défini l'adhésion et décrit les principales théories de l'adhésion. Nous avons pu constater que peu de méthodes conviennent à caractériser l'adhérence de dépôts laitiers sur des surfaces d'acier inoxydable. Nous avons donc envisagé une nouvelle approche destinée à répondre à ce manque dans le chapitre 4.

La deuxième partie de cette thèse est dévolue à la présentation des matériels et méthodes pour développer et valider un test d'adhésion ultrasonore. Dans le chapitre 5 nous avons justifié le choix de l'emploi des ondes transversales et des paramètres acoustiques susceptibles de rendre compte de la qualité d'une interface. On y présente de manière non exhaustive les bases de la propagation des ondes acoustiques dans les différents milieux concernés.

Plusieurs modèles ont été présentés et enrichis afin d'illustrer les paramètres adaptés pour décrire la qualité d'une interface. Nous avons choisi de se baser sur le coefficient de réflexion en ondes transversales pour remonter à l'adhérence. Ce paramètre nous a paru très pertinent pour la caractérisation d'interfaces dans le cas de notre étude. Il a été souligné cependant que la seule mesure du module du coefficient de réflexion ne permet pas de dissocier les contributions de l'impédance acoustique du dépôt de son adhésion ou de sa viscosité.

Aussi un modèle original de propagation d'ondes acoustiques, en incidence normale, a été proposé. Celui-ci permet, à l'aide d'un coefficient compris entre 0 et 1, de décrire la qualité d'adhésion de type solide/fluide et solide/solide à travers une même formulation. Nous avons montré son intérêt pour la caractérisation d'interfaces par une simulation numérique d'une de nos situations d'expérience. L'effet de la qualité d'une interface a été mis en évidence dans le cas de du suivi du coefficient de réflexion.

Dans le chapitre 6 nous nous sommes attachés à décrire le dispositif ultrasonore ainsi que les différents outils mis en oeuvre dans cette thèse. La méthodologie de mesure y a été décrite ainsi que le traitement des différents paramètres acoustiques. Nous avons choisi d'utiliser une onde acoustique haute fréquence (20 - 75 MHz) afin de caractériser localement une interface entre un substrat et un milieu adhésif. La problématique du couplage du transducteur avec les échantillons ainsi que la méthode de caractérisation retenue ont été explicités. La conception d'échantillons à adhésion variable à partir de milieux modèles et leur caractérisation de manière conventionnelle ont été présentées dans le chapitre 7.

Les résultats expérimentaux concernant la caractérisation de milieux modèles et de dépôts laitiers sont développés dans la troisième partie.

L'étude de différents films fluides a été conduite sur différents substrats et a montré que le coefficient de réflexion est corrélé à la mesure de viscosité des fluides en contact avec le substrat. De plus la technique employée présente une bonne sensibilité et permet de discriminer des fluides au pouvoir collant varié (viscosité de 1 mPa  $\cdot$  s à 190 Pa  $\cdot$  s).

L'étude de l'adhésion entre deux milieux solides nous a conduit à étudier l'adhésion entre un polymère très utilisé en microfluidique, le polydiméthilsiloxane, et un substrat de verre. Différents types d'adhésion ont été réalisés par fonctionnalisation de surface (activation par plasma oxygène). Nous avons mis en évidence qu'à partir de l'analyse des ondes réfléchies nous pouvons distinguer des conditions d'interface différentes à condition de contrôler le protocole de mise en contact. Ainsi nous avons montré que la technique ultrasonore permettait de distinguer deux qualités d'adhésion extrêmes. Cependant nous ne sommes pas parvenu à obtenir des échantillons reproductibles. Les liaisons obtenues entre le verre et le PDMS, très fortes, ne nous ont pas permis de quantifier le niveau d'adhésion à travers l'analyse du coefficient de réflexion. D'autres développements d'échantillons solide/solide avec des qualités d'interface contrôlées sont nécessaire pour étoffer la validation du test d'adhésion ultrasonore à ce type d'interface.

Dans un second temps, deux stratégies ont été mises en place pour tenter de moduler la qualité d'adhésion entre un substrat et un dépôt laitier. Les mesures ultrasonores ont donné des résultats cohérents avec ce qui était prévisible, à savoir la diminution de l'adhérence avec l'augmentation de la teneur en calcium et une diminution du pouvoir collant avec l'angle de contact. Même si les mesures sont très dispersées, une tendance générale se dégage. Notons qu'il existe très peu de travaux (voire aucun) dans la littérature concernant le pouvoir collant des dépôts laitiers ce qui rend la confrontation difficile.

A l'issue de ce travail de thèse, plusieurs avancées importantes ont été acquises. D'un point de vue théorique, le développement d'un modèle unifié permettant de décrire l'évolution du coefficient de reflexion en ondes transversales suivant les conditions d'interfaces solide/solide et solide/fluide.

D'un point de vue technologique, le développement d'un test d'adhésion ultrasonore en onde transversale haute fréquence pouvant s'adapter à la caractérisation de différents types d'interfaces. Les conditions expérimentales à appliquer pour effectuer une telle mesure ont largement été posées. Des validations avec des interfaces modèles de nature différente (solide/fluide et solide/solide) ont été réalisées. Le test d'adhésion ultrasonore a commencé à être appliqué à la caractérisation de dépôts laitiers sur substrats en acier inoxydable.

Ce travail de thèse a permis de répondre en partie à la problématique initiale mais ouvre également plusieurs perspectives d'amélioration du test ultrasonore. En particulier la prise en compte de la phase du coefficient de réflexion pourrait tenter d'améliorer la sensibilité des mesures. La caractérisation des propriétés volumiques par voie acoustique permettrait d'obtenir les paramètres qui nous permettrait d'obtenir une mesure absolue des propriétés d'adhésion du dépôt.

Comment dissocier les contributions de l'impédance acoustique du dépôt de son adhésion ou de sa viscosité ? Les perspectives ouvertes par ce travail apparaissent nombreuses : On peut penser exploiter les méthodes mises au point dans ce travail pour la caractérisation de l'adhésion de biofilms sur différents substrats et/ou la caractérisation de revêtements fonctionnalisés déposés sur différents substrats.



# Quatrième partie

# Annexes

## Modèle de Tolstoi-Frenkel-Blake

Une description microscopique du fluide a été proposée par TOLSTOI afin d'expliquer les artefacts liés au glissement d'un fluide sur les parois d'un rhéomètre lors d'une mesure de viscosité. Cette description utilise la notion de mobilité moléculaire introduite par EINSTEIN dans son traité sur le mouvement Brownien[49].

Le lien entre mobilité moléculaire et viscosité est établi par FRENKEL lors de l'étude des dislocation et de changement d'état des solides [53] :

$$u = \frac{\delta^2}{6\,k\,T\,\tau^0}\,\exp\frac{-W}{k\,T}\tag{A.1}$$

Le déplacement moléculaire est donc régi par la distance entre les centres de deux molécules notée  $\delta$ , le temps de relaxation naturel d'une molécule  $\tau^0$  ainsi que par l'énergie d'activation notée W. Elle correspond à l'énergie requise à la formation d'une microcavitée ou « trou » dans lequel une molécule voisine peut se déplacer. Elle est liée à l'énergie de surface du fluide. Les paramètres k et T correspondant respectivement à la constante de Boltzmann et à la température en kelvin.

Plus tard, BLAKE contribua à cette théorie et l'étendit à l'étude d'une couche formée par des molécules de liquide en contact avec une frontière solide [14]. Il suggère que les distances inter moléculaires et que les temps de relaxations sont identiques au sein du fluide et à l'interface avec un solide. L'énergie d'activation de la microcavité est décomposée en deux termes distincts. L'un d'entre eux,  $\alpha S$ , traduisant l'énergie d'activation d'une partie de la surface totale du « trou » (notée S) correspondant à la surface solide, et l'autre terme correspondant à l'énergie d'activation de la surface liquide  $(1 - \alpha) S$ .

Ainsi, l'énergie d'activation près de la surface est défini par la relation :

$$W_b = \alpha S (\sigma_s - \sigma_{sl}) + (1 - \alpha) S \sigma_l$$
  
=  $\alpha S (\sigma_s - \sigma_{sl} - \sigma_l) + S \sigma_l$  (A.2)

L'analyse d'un grand nombre de mesures rhéologiques montre que le modèle de Tolstoi n'est pas satisfaisant. BLAKE parvient à l'améliorer en y incorporant l'adsorption du fluide à la surface du solide [14]. L'énergie d'activation en surface s'exprime alors par :

$$W_b = \alpha S \left(\sigma_s - \sigma_{sl} - \sigma_l\right) + S \sigma_l \tag{A.3}$$

Son originalité est donc de faire le lien entre le glissement et la mouillabilité de surface. L'énergie d'activation prédit que le glissement peut seulement avoir lieu pour des liquides faiblement mouillant. Cela se traduit par une relation similaire à celle de FRENKEL, mais avec l'introduction de paramètres liés au *mouillage* :

$$u = \frac{\delta^2}{6\,k\,T\,\tau_b^0} \exp\frac{-W_b}{k\,T} \tag{A.4}$$

Si on admet que le temps de relaxation dans la relation de Tolstoi est identique à celui défini par la relation de Frenkel, on peut alors combiner les deux relation pour obtenir :

$$\frac{u_b}{u} = \exp\frac{W - W_b}{k T} \tag{A.5}$$

On peut alors en déduire que :

$$W - W_b = \alpha S (\sigma_{sl} + \sigma_l - \sigma_s)$$
  
=  $\alpha S (W_c + W_a)$  (A.6)

On distingue alors le travail de cohésion du liquide noté  $W_c$  ainsi que le travail d'adhésion entre le liquide et la surface solide  $W_a$ . Si on introduit la relation de thermodynamique qui décrit le travail d'adhésion et cohésion en fonction de l'angle de contact liquide/solide noté  $\theta^0$ , soit  $W_c - W_a = \sigma_l \cdot (1 - \cos \theta^0)$ , on obtient :

$$\frac{u_b}{u} = \exp\left[\alpha \, S \, \sigma_l \, \cdot \, \left(\frac{1 - \cos \theta^0}{k \, T}\right)\right] \tag{A.7}$$

D'après cette dernière relation, on peut déduire que la mobilité moléculaire est définie par sa vitesse moyenne acquise par rapport à son environnement sous l'action d'une force d'amplitude unité.

Dans un liquide, le gradient de vitesse normal à la surface du solide est défini par  $\frac{dv}{dz}$ . Il est induit par la contrainte de cisaillement P. On peut donc définir la vitesse relative de chaque molécule d'eau notée  $\delta \frac{dv}{dz}$  ainsi que la force exercée sur chacune d'entre elles par  $P\delta^2$ , en considérant la molécule de surface carré et de coté  $\delta$ . On peut alors écrire la relation qui régit le déplacement de chaque molécule d'eau :

$$u = \frac{\frac{dv}{dz}}{P\,\delta} \tag{A.8}$$

Cependant, dans la zone où a lieu le glissement, le gradient de vitesse devrait être différent, ne serait-ce que dans la première couche formée par les molécules d'eau en contact avec la surface du solide. Ce qui conduit à décrire le déplacement des molécules de cette couche par :

$$u_b = \frac{\left(\frac{dv}{dz}\right)_b}{P\,\delta} \tag{A.9}$$

TOLSTOI propose un diagramme (figure A.1) qui illustre le déplacement des molécules d'eau près de la surface du solide.



FIGURE A.1.: Diagramme original de Tolstoi représentant la position de trois molécules à l'interface solide/liquide à deux instants différents. La distance moyenne entre les centres de 2 molécules voisines est notée  $\delta$  et CD correspond à la vitesse de glissement. TOLSTOI introduit la notion de « vrai surface solide » qui est obtenue par extrapolation du profil de vitesse des molécules (DB)pour v = 0. La distance qui sépare « la vrai surface solide » de la frontière de « non-glissement » théorique est notée  $\epsilon$ .

Grâce à celui-ci, on peut définir géométriquement le rapport  $\frac{u_b}{u}$  qui traduit le gradient de vitesse des molécules de fluide près de la surface solide (en présence d'un glissement) par :

$$\frac{u_b}{u} = \frac{\left(\frac{dv}{dz}\right)_b}{\frac{dv}{dz}} = \frac{\frac{AB}{\delta}}{\frac{AB}{\epsilon+\delta}} = \frac{\epsilon}{\delta} + 1$$
(A.10)

En 2003, ELLIS ET AL. ont revisité la théorie de Tolstoi-Blake-Frenkel et l'ont appliqué à la description acoustique d'une interface solide/fluide [50]. Ils ont traduit, en termes d'impédance acoustique, le phénomène de glissement au niveau d'une interface entre un solide et un fluide par :

$$Z_f^{slip} = \frac{Z_f^{no-slip}}{1 + \frac{b}{\eta} Z_f^{no-slip}}$$
(A.11)

avec b la longueur de glissement et  $\eta$  la viscosité du fluide. Selon les notations utilisées par ELLIS,  $Z_f^{no-slip}$  représente l'impédance du fluide que nous avons appelé  $Z_11$ , et  $Z_f^{slip}$  l'impédance acoustique avec condition de glissement que nous avons appelé  $Z_{1s}$ .

A partir de l'impédance de surface, introduite par la relation 5.92 du chapitre 5  $(Z_{1s} = \tilde{k} \cdot Z_1)$  et la relation A.11, nous pouvons relier le module de glissement avec la

longueur de glissement par :

$$Z_{1s} = Z_1 \left( \frac{1}{1 + \frac{Z_1}{k_t^*}} \right)$$
(A.12)

avec  $k_t^*$  le module de glissement,  $Z_1$  l'impédance acoustique du fluide et  $Z_{1s}$  l'impédance de surface du fluide.

Dans ce cas, par identification on obtient la relation qui lie la longueur de glissement et le module de glissement :

$$k_t^* = \frac{\eta}{b} \tag{A.13}$$

# B

## Calcul du coefficient de réflexion et de transmission



FIGURE B.1.: Représentation d'une interface entre deux milieux 0 et 1 selon le référentiel utilisé pour décrire les conditions d'interface.

Considérons deux milieux 0 et 1 séparés par une interface B.1. Dans le cas général pour lequel on note un glissement « fluide » et « solide », on emploi  $k_t^*$ . Les conditions de continuité à l'interfaces impliquent donc :

$$\begin{cases} \sigma_0 = \sigma_1 = \sigma \\ \sigma_{S/S} = k^{S/S} (u_1 - u_0) \\ \sigma_{S/F} = k^{S/F} (\nu_1 - \nu_0) \end{cases}$$
(B.1)

$$\begin{cases} \sigma_0 = \sigma_1 = \sigma \\ \sigma = k_t^* (\nu_1 - \nu_0) \quad \text{avec } k_t^* = \frac{k^{S/S}}{j\omega} + k^{S/F} \end{cases}$$
(B.2)

Sachant que l'impédance acoustique est définie par  $Z = -\sigma/\nu$ , on peut définir les grandeurs physiques de chaque milieu à l'interface par les relations :

$$\begin{cases} \sigma_{1}(x) = \sigma_{1}^{+} \exp(-\jmath k_{1} x) \\ \nu_{1}(x) = -\frac{\sigma_{1}^{+}}{Z_{1}} \exp(-\jmath k_{1} x) \end{cases}$$
(B.3)

$$\begin{cases} \sigma_0(x) &= \sigma_0^+ \exp(-jk_0 x) + \sigma_0^- \exp(jk_0 x) \\ \nu_0(x) &= -\frac{1}{Z_0} \left( \sigma_0^+ \exp(-jk_0 x) - \sigma_0^- \exp(jk_0 x) \right) \end{cases}$$
(B.4)

La condition limite de continuité, donnée par la relation 5.79, s'exprime par :

$$\sigma_0 = \sigma_1 \Leftrightarrow \sigma_0^+ + \sigma_0^- = \sigma_1^+ \tag{B.5}$$

La condition limite de glissement, introduite par la relation 5.80, s'exprime par :

$$\sigma_1 = k_t^* \left( \nu_1 - \nu_0 \right) \iff \sigma_1^+ = k_t^* \left[ \frac{1}{Z_0} (\sigma_0^+ - \sigma_0^-) - \frac{1}{Z_1} \sigma_1^+ \right]$$
(B.6)

## B.1. Calcul du coefficient de réflexion en terme de contraintes

On factorise l'expression pour obtenir un terme fonction de  $\sigma_1^+$  :

$$\sigma_1^+ \left( 1 + \frac{k_t^*}{Z_1} \right) = \frac{k_t^*}{Z_0} \left( \sigma_0^+ - \sigma_0^- \right)$$
(B.7)

À partir de la relation de continuité B.5, la relation devient :

$$(\sigma_0^+ + \sigma_0^-) \left(1 - \frac{k_t^*}{Z_1}\right) - \frac{k_t^*}{Z_0} (\sigma_0^+ - \sigma_0^-) = 0$$
(B.8)

On factorise ensuite l'expression pour obtenir des termes fonction de  $\sigma_0^+$  et  $\sigma_0^-$  :

$$\sigma_0^+ \left[ 1 + \frac{k_t^*}{Z_1} - \frac{k_t^*}{Z_0} \right] + \sigma_0^- \left[ 1 + \frac{k_t^*}{Z_1} + \frac{k_t^*}{Z_0} \right] = 0$$
(B.9)

On peut alors définir le coefficient de réflexion par :

$$r_{01}^{\sigma} = \frac{\sigma_0^-}{\sigma_0^+} = -\frac{1 + \frac{k_t^*}{Z_1} - \frac{k_t^*}{Z_0}}{1 + \frac{k_t^*}{Z_1} + \frac{k_t^*}{Z_0}}$$
(B.10)

$$= -\frac{Z_0 Z_1 - k_t^* (Z_1 - Z_0)}{Z_0 Z_1 + k_t^* (Z_1 + Z_0)}$$
(B.11)

$$=\frac{k_t^*(Z_1-Z_0)-Z_0Z_1}{k_t^*(Z_1+Z_0)+Z_0Z_1}$$
(B.12)

176

# B.2. Calcul du coefficient de transmission en terme de contraintes

On factorise l'expression B.6 pour obtenir un terme fonction de  $\sigma_0^-$  :

$$\sigma_1^+ \left(1 + \frac{k_t^*}{Z_1}\right) - \frac{k_t^*}{Z_0} \sigma_0^+ = \frac{k_t^*}{Z_0} \sigma_0^- \tag{B.13}$$

À partir de la relation de continuité B.5, la relation devient :

$$\sigma_1^+ \left( 1 + \frac{k_t^*}{Z_1} \right) - \frac{k_t^*}{Z_0} \sigma_0^+ = \frac{k_t^*}{Z_0} (\sigma_1^+ - \sigma_0^+) \tag{B.14}$$

On factorise ensuite l'expression pour obtenir des termes fonction de  $\sigma_0^+$  et  $\sigma_0^-$  :

$$\sigma_1^+ \left[ 1 + \frac{k_t^*}{Z_1} + \frac{k_t^*}{Z_0} \right] = \sigma_0^+ \left( \frac{2 k_t^*}{Z_1} \right) \tag{B.15}$$

On peut alors définir le coefficient de transmission par :

$$r_{01}^{\sigma} = \frac{\sigma_1^+}{\sigma_0^+} = \frac{2k_t^* Z_1}{k_t^* (Z_1 + Z_0) + Z_0 Z_1}$$
(B.16)

# Calcul de l'impédance électrique d'un transducteur piézo-électrique



FIGURE C.1.: Configuration du mode d'épaisseur (d'après IEEE, 1987).

Les équations de la piézo-électricité (en notation contractée) peuvent de réécrire dans le cas d'un modèle unidimensionnel dans la direction de propagation des ondes trasnvsersales  $x_3$  avec les variables indépendantes S et E (figure C.1) :

$$\sigma_3 = c_{33}^E S_3 - e_{33} E_3 \tag{C.1}$$

$$D_3 = \epsilon_{33}^E + e_{33} S_3 \tag{C.2}$$

où  $S_3 = \frac{\partial u_3}{\partial x_3}$ . Avec  $\sigma_3$  les contraintes mécaniques selon l'axe  $x_3$ ,  $S_3$  les déformations,  $E_3$  le champ électrique et D le déplacement électrique. Les constantes piézoélectriques sont représentées par  $e_{33}$ , la permittivité électrique est notée  $\epsilon_{33}$  et  $c_{33}$  la rigidité élastique.

A partir des équations de propagation des ondes acoustiques et des conditions aux limites ont trouve l'expression de l'impédance électrique de la couche piézoélectrique (pour la démonstration le lecteur se référera aux travaux de Auld [3]) :

$$Z_{el} = \frac{1}{j C_0 \omega} + \frac{k^2 Z_p}{C_0 \omega \theta} \frac{2 Z_p(\cos(\theta) - 1) + j(Z_{m1} + Z_{m2})\sin(\theta)}{Z_p(Z_{m1} + Z_{m2})\cos(\theta) + j(Z_p^2 + Z_{m1}Z_{m2})\sin(\theta)}$$
(C.3)

où  $Z_{m1}$  et  $Z_{m2}$  sont les impédances ramenées sur la couche piézo.  $Z_p$  et  $Z_{el}$  sont respectivement l'impédance acoustique caractéristique et l'impédance électrique de la couche piézoélectrique.  $C_0$  est la capacité statique de la couche piezoélectrique.  $\theta = k_p l$ , avec  $k_p$ le nombre d'onde pour une onde se propageant dans la couche piézoélectrique et l son épaisseur.



FIGURE C.2.: Configuration du mode d'épaisseur (d'après IEEE, 1987).

**C.0.0.0.5.** Dans le cas du vide arrière :  $Z_{m1} = 0$  (figure C.2) L'impédance électrique s'écrit à partir de la relation C.3 :

$$Z_{el} = \frac{1}{jC_0\omega} + \frac{k^2 Z_p}{C_0\omega\theta} \frac{2 Z_p \left(\cos(\theta) - 1\right) + jZ_{m2} \sin(\theta)}{Z_p Z_{m2} \cos(\theta) + jZ_p^2 \sin(\theta)}$$
(C.4)

où encore  $Z_{el} = \frac{1}{jC_0\omega} + \frac{k^2}{C_0\omega\theta} \frac{2Z_p(\cos(\theta) - 1) + jZ_{m2}\sin(\theta)}{Z_{m2}\cos(\theta) + jZ_p\sin(\theta)}$ . Nous le voulons sous la forme Z = R + jX, ce qui donne :

$$Z_{el} = \frac{1}{jC_0 \omega} + \frac{k^2}{C_0 \omega \theta} \frac{2 Z_p Z_{m2}(\cos(\theta) - 1) \cos(\theta) + Z_p Z_{m2} \sin^2(\theta) + j \left[Z_{m2}^2 \cos(\theta) - 2 Z_p^2 (\cos(\theta) - 1)\right] \sin(\theta)}{Z_{m2}^2 \cos^2(\theta) + Z_p^2 \sin^2(\theta)}$$
(C.5)

On pose

$$Z = \frac{1}{\jmath \,\omega \, C_0} + R \, \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 \, \left[H_r(\omega) + \jmath \, H_i(\omega)\right] \tag{C.6}$$

avec  $\omega_0$  tel que  $\theta = \pi$ , la fréquence de résonance de la couche piézoélectrique.

180

$$H_{r}(\omega) = \frac{1}{4} \left(\frac{Z_{m2}}{Z_{p}}\right)^{2} \frac{(1 - \cos(\theta))^{2}}{\sin^{2}(\theta) + \left[\frac{Z_{m2}}{Z_{p}}\cos(\theta)\right]^{2}}$$
(C.7)  
$$H_{i}(\omega) = \frac{1}{2} \frac{Z_{m2}}{Z_{p}} \frac{\sin(\theta) \left[1 + \left(\frac{1}{2} \left(\frac{Z_{m2}}{Z_{p}}\right)^{2} - 1\right)\cos(\theta)\right]}{\sin^{2}(\theta) + \left[\frac{Z_{m2}}{Z_{p}}\cos(\theta)\right]^{2}}$$
(C.8)  
$$R_{a} = \frac{4}{p} \frac{Z_{p}}{Z_{m2}} \frac{k'}{\omega_{0} C_{0}}$$
(C.9)

On retrouve bien la formule établie par Auld [3].

# D

# **Communications scientifiques**

#### **Publications internationales**

- <u>N. Collier</u>, D. Callens, P. Campistron, B. Nongaillard, P. Debreyne, G. Delaplace; *Adhesion measurement of a thin viscous film on solid surfaces using a shear waves ultrasonic approach*, **Innovat Food Sci Emerg Tech**, soumise.
- <u>N. Collier</u>, D. Callens, P. Campistron, B. Nongaillard, M. Jimenez, G. Alogaili, P. Debreyne, G. Ronse et G. Delaplace; *Ultrasonic adhesion measurement of whey protein fouling*, Heat Transfer Engineering, 36(7-8), 2015, Selected Paper, acceptée.

#### **Communications orales avec actes**

N. Collier, D. Callens, P. Campistron, B. Nongaillard, M. Jimenez, G. Alogaili, P. Debreyne, G. Ronse et G. Delaplace; *Ultrasonic adhesion measurement of whey protein fouling*, Heat Exchanger Fouling and Cleaning 2013, 9-14 juin 2013, Budapest, Hongrie.

#### **Communications par poster**

- <u>N. Collier</u>, D. Callens, P. Campistron, J. Carlier, B. Nongaillard et G. Delaplace; *Analysis of ultrasonic reflection coefficient : application to adhesion measurement at solid/liquid interface*, The 6th International Symposium on signal, Image, Video and Communications, Juillet 2012, Valenciennes, France.
- <u>N. Collier</u>, N. Saad, P. Campistron, D. Callens, J. Carlier, G. Delaplace et B. Nongaillard; *Caractérisation par ondes ultrasonores d'interfaces (défaut d'adhérence et/ou propriétés de surface liquide/substrat)*, XIII<sup>ème</sup> Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Novembre 2011, Lille, France.

#### Glossaire

lieu i [V].

b - Longueur de glissement introduite dans le modèle de Tolstoi-Frenkel-Blake [m].

 $C_{ijkl}$  - Tenseur des contraintes.

f - Fréquence de l'onde [Hz].

 $\mathcal{F}^{-1}$  - Opérateur de la transformée de Fourier inverse.

G - Module de cisaillement [Pa].

 $G_{\infty}$  - Module de cisaillement en haute fréquence [Pa].

K - Module d'incompressibilité [Pa].

k - Nombre d'onde.

- L Dimension caractéristique d'un fluide [m]. LAR - Ligne à retard.
- p(x) Surpression de l'onde localisée au point x. r - Coefficient de réflexion d'une onde à l'interface entre deux milieux [/].
- $r_{ii}$  Coefficient de réflexion d'une onde à l'interface entre deux milieux (pour une onde se propageant du milieu i vers le milieu j) [/].

 $R_e$  - Nombre de Reynolds [/].

 $S_{11}(f)$  - Paramètre  $S_{11}$  dans le domaine fréquentiel.  $S_{11}(t)$  - Paramètre  $S_{11}$  dans le domaine temporel.  $t_{ij}$  - Coefficient de transmission d'une onde à l'interface entre deux milieux (pour une onde se propageant du milieu i vers le milieu j [/]. t - variable du temps [s].

 $A_i$  - Amplitude électrique d'un écho dans le mi-  $T_e$  - Période d'échantillonnage du signal temporel acquis [s].

- $u_i$  Déplacement particulaire  $(\{i, j\} \in \{1, 2, 3\})$  [m].  $v_{\phi}$  - Célérité de l'onde [m/s].  $v_{\phi}^{T}$  - Célérité pour une onde longitudinale [m/s].  $v_{\phi}^{T}$  - Célérité pour une onde transversale [m/s].

- $Z_i$  -Impédance acoustique du milieu i [Mrayl].

 $\mathbb{Z}^L_i$  -Impédance acoustique du milieu i pour une onde longitudinale [Mrayl].

 $Z_i^T$  -Impédance acoustique du milieu *i* pour une onde transversale [Mrayl].

 $\alpha_i$  - Atténuation de l'onde dans le milieu *i*.

 $\delta$  - Profondeur de pénétration de l'onde dans le milieu [m].

- $\epsilon$  Tenseur des déformations.
- $\eta$  Viscosité dynamique [Pa.s].
- $\theta$  Température [°C].
- $\lambda$  Longueur d'onde [m].
- $\mu$  Viscosité cinématique [m<sup>2</sup>/s].
- $\nu_i$  Vitesse particulaire ({i}  $\in$  {1, 2, 3}) [m/s].
- $\rho$  Masse volumique [kg/m³].
- $\sigma_{ij}$  Tenseur des contraintes mécaniques, selon les
- axes d'indices i et j ({i, j}  $\in$  {1, 2, 3}).
- $\tau$  Temps de relaxation d'un fluide [s].
- $\omega$  Pulsation de l'onde [rad/s].

### Bibliographie

- A. Addesso and D.B. Lund. Influence of solid surface energy on protein adsorption. J. Food Proc. Pres., 21(4) :319–333, 1997.
- [2] AFNOR. Norme nf en 1071-3 novembre 2005 : Céramiques techniques avancéesméthodes d'essai pour revêtement céramiques-partie 3 : détermination de l'adhérence et autres modes de rupture mécanique par essai de rayure. www.afnor.org.
- [3] B.A. Auld. Acoustic fields and waves in solids, volume 9. Wiley, New York, 1973.
- [4] P. Aymard, D. Durand, and T. Nicolai. The effect of temperature and ionic strength on the dimerisation of beta-lactoglobulin. *Int. J. Biol. Macromol.*, 19:213–221, 1996.
- [5] R.E. Baier. Modification of surfaces to reduce fouling and/or improve cleaning. In Fundamentals and applications of surface phenomena associated with fouling and cleaning in food processing, Tylosand, Sweden, 1981.
- [6] A. Baltazar, L. Wang, B. Xie, and S.I. Rokhlin. Inverse ultrasonic determination of imperfect interfaces and bulk properties of a layer between two solids. J. Acoust. Soc. Am., 114(3) :1424–1434, 2003.
- [7] Y. Bar Cohen, A.K. Mal, and C.C. Yin. Ultrasonic evaluation of adhesive bonding. J. Adhesion, 29 :257–274, 1989.
- [8] M. Barquins. Le collage : un moyen ancestral, moderne et durable d'assemblage., 2004.
- [9] J.-L. Barrat and L. Bocquet. Influence of wetting properties on hydrodynamic boundary conditions at fluid/solid interface. *Faraday Discuss.*, 112 :119–127, 1999.

- [10] M.T. Belmar-Beiny, S.M. Gotham, W.R. Paterson, and P. J. Fryer. The effect of reynolds number and fluid temperature in whey protein fouling. *J. Food Eng.*, 19:119–139, 1993.
- [11] S. Benayoun and J.-J. Hantzpergue. Les tests d'adhérence appliqués aux revêtements minces : une synthèse bibliographique. *Matériaux et Techniques*, 92((10-12)) :23–31, 2004.
- [12] M. Beuf, G. Rizzo, J.C. Leuliet, H. Muller-Steinhagen, S. Yiantsios, and A. Karabelas. Fouling and cleaning of modified stainless steel plate heat exchangers processing milk products. In *Heat Exchanger cleaning and fouling conference :* fundamentals and applications, Santa Fe, New Mexico, USA, 2003.
- [13] Shantanu Bhattacharya, Arindom Datta, Jordan M. Berg, and Shubhra Gangopadlhyay. Studies on surface wettability of poly(dimethyl) siloxane (pdms) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength. *Journal* of Microelectromechanical Systems, 14:590–597, 2005.
- [14] Terence D. Blake. Slip between a liquid and a solid : D. m. tolstoi's (1952) theory reconsidered. *Colloids and surfaces*, 47 :135–145, 1990.
- [15] P. Blanpain-Avet, A. Hédoux, Y. Guinet, L. Paccou, J. Petit, T. Six, and G. Delaplace. Analysis by raman spectroscopy of the conformational structure of whey proteins constituting fouling deposits during the processing in a heat exchanger. J. Food Eng., 110 :86–94, 2012.
- [16] Dhananjay Bodas and Chantal Khan-Malek. Hydrophilization and hydrophobic recovery of pdms by oxygen plasma and chemical treatment-an sem investigation. Sensors and Actuators, B 123 :368–373, 2007.
- [17] A. Bornhorst, H. Muller-Steinhagen, and Q. Zhao. Reduction of scale formation by ion-implantation and magnetron sputtering on heat transfer surfaces. *Heat Transfer Engineering*, 20(2) :6–14, 1999.
- [18] Rolf Bos, Henny C. van der Mei, and Henk J. Busscher. Physico-chemistry of initial microbial adhesive interactions - its mechanisms and methods for study. *FEMS Microbiology Reviews*, 23 :179 – 229, 1999.
- [19] T.R. Bott. Fouling of Heat Exchangers, volume 26. Chemical Engineering Monographs, 1995.
- [20] C. Boxler, W. Augustin, and S. Scholl. Cleaning of whey protein and milk salts soiled on dlc coated surfaces at high-temperature. J. Food Eng., 114 :29–38, 2013.
- [21] E. Breslauer and T. Troczynski. Determination of the energy dissipated during peel testing. *Mater. Sci. Eng. A*, 302 :168–180, 2001.
- [22] M. Britten, M. L. Green, M. Boulet, and P. Paquin. Deposit formation on heated surfaces : Effect of interface energetics. J. Dairy Res., 55:551–562, 1988.

- [23] S. Buchan and W. D. Rae. Chemical nature of the rubber to glass bond. Trans. Inst. Rubb. Ind., 20:205–216, 1946.
- [24] Jeffrey S. Burmeister, Lauri A. Olivier, W. M. Reichert, and George A. Truskey. Application of total internal reflection fluorescence microscopy to study cell adhesion to biomaterials. *Biomaterials*, 19(4-5) :307 – 325, 1998.
- [25] H. Burton. A comparison between a hot-wire laboratory apparatus and a plate heat exchanger for determining the sensitivity of milk to deposit formation. J. Dairy Res., 33:317–324, 1966.
- [26] H. Burton. Reviews of the progress of dairy science. section g. deposits from whole milk in heat tretment plant- a review and discussion. J. Dairy Res., 35:317–330, 1967.
- [27] H. Burton. Seasonal variation in deposit formation from whole milk on a heated surface. J. Dairy Res., 34 :137–143, 1967.
- [28] H. Burton. Deposits from whole milk in heat treatment plant—a review and discussion. J. Dairy Res., 35:317–330, 1968.
- [29] H. Burton. Fouling of heat exchangers. Elsevier Applied Science, 1988.
- [30] P. Cawley. The sensitivity of the mechanical impedance method of nondestructive testing. NDT International, 20(4) :209–215, 1987.
- [31] P. Cawley and R.D. Adams. Sensitivity of the coin-tap method of nondestructive testing. *Mat. Eval.*, 47(5) :558–563, 1989.
- [32] P. Cayot and D. Lorient. Structure and technical properties of milk proteins. Technique et Documentation Lavoisier, 1998.
- [33] J.C. Cheftel and D. Lorient. Protéines alimentaires : Biochimie-propriétés fonctionnelles-valeur nutritionnelle-modifications chimique. Technical report, TEC & DOC, Paris, France, 1985.
- [34] X.D. Chen, D.X.Y. Li, S.X.Q Lin, and N. / Ozkan. On-line fouling/cleaning detection by measuring electric resistance-equipment development and application to milk fouling detection and chemical cleaning monitoring. J. Food Eng., 61 :181– 189, 2004.
- [35] T.S. Chow, C.A. Liu, and R.C. Penwell. Direct determination of interfacial energy between brittke and polumeric films. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 14 :1305–1310, 1976.
- [36] B.J. Chung, A.M. Robertson, and D.G. Peters. The numerical design of a parallel plate flow chamber for investigation of endothelial cell response to shear stress. *Computers and Structures*, 81(8-11) :535–546, 2003.

- [37] CNIEL. La france, poids lourd du lait. http://www.produits-laitiers.com/ economie-et-societe/filiere/france/, February 2014.
- [38] C. Creton and H. Lakrout. Micromechanics of flat-probe adhesion tests of soft viscoelastic polymer films. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 38 :965–979, 2000.
- [39] H. Dannenberg. Measurement of adhesion by a blister method. J. Appl. Polym. Sci., 5 :125–134, 1961.
- [40] E. Darque-Ceretti and E. Felder. Adhésion et adhérence. Sciences et Techniques de l'Ingénieur, 2003.
- [41] G. Daufin, J.P. Escudier, H. Carrere, S. Berot, L. Fillaudeau, and M. Decloux. Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry. *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, 79(C2) :89–102, 2001.
- [42] G. Daufin, J.P. Labbe, A. Quemerais, G. Brule, F. Michel, M. Roignant, and M. Priol. Fouling of a heat exchange surface by whey, milk and model fluids. an analytical study. *Lait*, 67, number 3 :339–364, 1987.
- [43] P. De Jong and H.J.L.J. Van der Linden. Design and operation of reactors in the dairy industry. *Chem. Eng. Sci.*, 47(13/14):3761–3768, 1992.
- [44] B. V. Dejaguin and V. P. Smilga. Electronic theory of adhesion. J. Appl. Physics, 38(12):4609–4616, 1967.
- [45] F. Delplace. Identification des échangeurs de chaleur à plaques, application à l'étude de l'encrassement par les produits laitiers. PhD thesis, Université Henry Poincarré-Nancy I, Nancy, France, 1995.
- [46] F. Delplace, J.C. Leuliet, and J.P. Tissier. Fouling experiments of a plate heat exchanger by whey proteins solutions. *Trans IChemE C*, 72 :163–169, 1994.
- [47] D.A. Doshi, E.B. Watkins, J.N. Israelachvili, and J. Majewski. Reduced water density at hydrophobic surfaces : Effect of dissolved gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(27) :9458–9462, 2005.
- [48] M.D. Drory and Hutchinson; J.W. Measurement of the adhesion of a brittle film on a ductile substrate by indentation. Proc. R. Soc. Lond. A, 452 :2319–2341, 1996.
- [49] A. Einstein. On the movement of small particles suspended in stationary liquids required by the molecular-kinetic theory of heat. Annalen der physik, 17:549–560, 1905.
- [50] J.S. Ellis, G. McHale, G. Hayward, and M. Thompson. Contact angle-based predictive model for slip at the solid–liquid interface of a transverse-shear mode acoustic wave device. J. Appl. Phys., 94(9) :6201–6207, 2003.
- [51] ERICHSEN. Appareil d'essais d'adhérence-modèle ersad 2. http://www.erichsen. fr/pdf/Erichsen-Adherence\_ERSAD.pdf.
- [52] Sabrina Fourez. Caractérisation de couches minces par ondes de surface générées et détectées par sources lasers. PhD thesis, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, 2013.
- [53] J. I. Frenkel. Kinetic theory of liquids. Dover Publications, inc., 1955.
- [54] P. J. Fryer. The uses of fouling models in the design of food process plant. J. Soc. Dairy Technol., 42(1) :23–29, 1989.
- [55] P. J. Fryer, P.T. Robbins, C. Green, P.J.R. Schreier, A.M. Pritchard, A.P.M. Hasting, D.G. Royston, and J.F. Richardson. A statistical model for fouling of a plate heat exchanger by whey protein solution at uht conditions. *Food Bioprod. Process.*, 74(4) :189–199, 1996.
- [56] Andrés J. García, Paul Ducheyne, and David Boettiger. Quantification of cell adhesion using a spinning disc device and application to surface-reactive materials. *Biomaterials*, 18 :1091 – 1098, 1997.
- [57] C. Gay and L. Leibler. Theory of tackiness. Phys. Rev. Lett., 82(5) :936–939, 1999.
- [58] C. Georges, J. Guinand, and J. Tonnelat. Etude thermodynamique de la dissociation réversible de la  $\beta$ -lactoglobuline b pour des ph supérieurs à 5.5. *Biochimica et Biophysica Acta*, 59(3) :737–739, 1962.
- [59] S. Ghnimi, J.F. Maingonnat, N. Flach-Malaspina, M. Dresch, and G. Delaplace. Etude de la température d'un jet de fluide chauffé par effet joule direct à hautes fréquences. In *Congrès Français de Thermique, SFT 2007*, Ile des Embiez, 2007.
- [60] K.R. Goode, J. Bowen, N. Akhtar, P.T. Robbins, and P. J. Fryer. The effect of temperature on adhesion forces between surfaces and model foods containing whey protein and sugar. J. Food Eng., 118:371–379, 2013.
- [61] S.M. Gotham, P.J. Fryer, and A.M. Pritchard. Model studies of food fouling. In H.G. Kessler and D.B. Lund, editors, *Fouling and Cleaning in Food Processing*, pages 1–13, Prien, Bavaria, Germany, 1989.
- [62] Rebecca J. Green, Richard A. Frazier, Kevin M. Shakesheff, Martyn C. Davies, Clive J. Roberts, and Saul J. B. Tendler. Surface plasmon resonance analysis of dynamic biological interactions with biomaterials. *Biomaterials*, 21 :1823 – 1835, 2000.
- [63] R. Guérin, G. Ronse, L. Bouvier, P. Debreyne, and G. Delaplace. Structure and rate of growth of whey protein deposit from in situ electrical conductivity during fouling in a plate heat exchanger. *Chem. Eng. Sci.*, 62 :1948–1957, 2007.

- [64] N. Guo and P. Cawley. The interaction of lamb waves with delaminations in composite laminates. J. Acoust. Soc. Am., 94(4) :2240–2246, 1993.
- [65] V. Gusev, A. Mandelis, and R. Bleiss. Theory of strong photothermal nonlinearity from sub-surface non-stationary ("breathing") cracks in solids. *Appl. Phys. A*, 57 :229–233, 1993.
- [66] C.C.H. Guyott and P. Cawley. Evaluation of the cohesive properties of adhesive joints using ultrasonic spectroscopy. NDT&E Int., 21(4) :233-240, 1988.
- [67] C.C.H. Guyott and P. Cawley. The ultrasonic vibration characteristics of adhesive joints. J. Acoust. Soc. Am., 83(2):632–640, 1988.
- [68] F.H. Hammond. Poluken probe tack tester. Adh. Sci., ASTM Special Technical Publication(360) :123–134, 1964.
- [69] H. Hamze, M. Jimenez, G. Ronse, G. Delaplace, M. Traisnel, and A. Allion. Mise en évidence de la compétition entre les effets de la rugosité et de l'énergie de surface dans les phénomènes d'encrassement de conduites en acier inoxydable. In XVIIème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 2011.
- [70] S.E. Hanneman and V.K. Kinra. A new technique for ultrasonic nondestructive evaluation of adhesive joints : Part i. theory. *Experimental Mechanics*, 32(4) :323– 331, 1992.
- [71] K. Heller, L.J. Jacobs, and J. Qu. Characterization of adhesive bond properties using lamb waves. NDT&E Int, 33:555–563, 2000.
- [72] J. Henniker. Triboelectricity in polymers. Nature, 196:474, 1962.
- [73] J. Hiddink, M. Lalande, A.J.R. Maas, and A. Streuper. Heat treatment of whipping cream. fouling of the pasteurization equipment. *Milchwissenschaft*, 41 :542–546, 1986.
- [74] I. Hiroshi, A. Nagata, T. Toyomasu, T. Sakiyama, T. Nagai, T. Saeki, and K. Nakanishi. Adsorption of β-lactoglobulin onto the surface of stainless steel particles. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 59(9) :1648–1651, 1995.
- [75] K. Hoshikawa, M. Saka, H. Abé, H. Fujita, and Y. Izumi. Ultrasonic angle beam technique for nde of adhesive strength of thin film. *Advances in Electronic Packaging ASME*, EEP-4(1) :443–447, 1993.
- [76] Thomas S Hug. Biophysical methods for monitoring cell-substrate interactions in drug discovery. Assay And Drug Development Technologies, 1:479 – 488, 2003.
- [77] J.N. Israelachvili and M.L. Gee. Contact angles on chemically heterogeneous surfaces. *Langmuir*, 5:288–289, 1989.

- [78] A. Janocha, D. Hegemann, C. Oehr, H. Brunner, F. Rupp, and J. Geis-Gerstorfer. Adsorption of protein on plasma-polysiloxane layers of different surface energies. *Surf. Coat. Technol.*, 142-144 :1051–1055, 2001.
- [79] G. Jarrousse, C. Creton, and L. Leger. Adhésion des polymères et mobilité de surface. In Actes de "Matériaux 2002", Tours, France, October, 21-25 2002.
- [80] T.J.M. Jeurnink and D.W. Brinkman. The cleaning of heat exchangers and evaporators after processing milk or whey. *International Dairy Journal*, 4(4):347–368, 1994.
- [81] T.J.M. Jeurnink, D.W. Brinkman, and A.D. Stemerdink. Distribution and composition of deposit in heat exchangers. In *The Third International Conference on Fouling and Cleaning in Food Processing*, Munich, Germany, 1989.
- [82] L.M. Jiang, Y.C. Zhou, H.X. Hao, Y.G. Lia, and C.S. Lu. Characterization of the interface adhesion of elastic–plastic thin film/rigid substrate systems using a pressurized blister test numerical model. *Mech. Mater.*, 42 :908–915, 2010.
- [83] L.M. Jiang, Y.C. Zhou, Y.G. Lia, and C.Q. Sun. A pressurized blister test model for the interface adhesion of dissimilar elastic–plastic materials. *Mater. Sci. Eng.* B, 487 :228–234, 2008.
- [84] M. Jimenez, G. Delaplace, N. Nuns, S. Bellayer, D. Deresmes, G. Ronse, G. Alogaili, M. Collinet-Fressancourt, and M. Traisnel. Toward the understanding of the interfacial dairy fouling deposition and growth mechanisms at a stainless steel surface : A multiscale approach. J. Colloid Int. Sci., 404 :192–200, 2013.
- [85] M. Jimenez, H. Hamze, A. Allion, G. Ronse, G. Delaplace, and M. Traisnel. Antifouling stainless steel surface : Competition between roughness and surface energy. *Materials Science Forum*, 706-709 :2523–2528, 2012.
- [86] M.F. Kanninen. An augmented double cantilever beam model for stud crack propagation and arrest. Int. J. Fract., 9(1):83–92, March 1973.
- [87] K. Kendall. The adhesion and surface energy of elastic solids. J. Phys. D : Appl. Phys., 4(8) :1186, 1971.
- [88] J.K. Kim, D.Z. Wo, L.M. Zhou, H.T. Huang, K.T. Lau, and M. Wang. Characterization methodology of the interface in multilayer composites. *Key Engineering Materials*, 334-335 :1041–1044, 2007.
- [89] A.J. Kinloch. The science of adhesion. Journal of Materials Science, 15:2141–2166, 1980.
- [90] J. Koller, U. Baumer, and D. Mania. High-tech in the middle palaeolithic : Neandertal-manufactured pitch identified. *European Journal of Archaeology*, 4(3):385–397, 2001.

- [91] T. Kundu, M. Ehsani, K.I. Maslov, and D. Guo. C-scan and l-scan generated images of the concrete/gfrp composite interface. NDT&E Int., 32(2):61–69, 1999.
- [92] T. Kundu, A. Maji, T. Ghosh, and K. Maslov. Detection of kissing bonds by lamb waves. Ultrasonics, 35(8):573–580, 1998.
- [93] M. Lalande, F. Rene, and J.P. Tissier. Fouling and its control in heat exchangers in the dairy industry. *Biofouling*, 1:233–250, 1989.
- [94] M. Lalande, J.P. Tissier, and G. Corrieu. Fouling of a plate heat exchanger used in uht sterilization of milk. J. Dairy Res., 51:557–568, 1984.
- [95] M. Lalande, J.P. Tissier, and G. Corrieu. Fouling of heat transfer surfaces related to beta-lactoglobulin denaturation during heat processing of milk. *Biotechnology Progress*, 1(2) :131–139, 1985.
- [96] Haeshin Lee, Bruce P. Lee, and Phillip B. Messersmith. A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos. *Nature*, 448 :338–341, 2007.
- [97] J.C. Leuliet. Comportement hydraulique et thermique des échangeurs à plaques traitant des produits non-newtoniens. PhD thesis, Université de Nancy, France, 1988.
- [98] Fang Li, James H. C. Wang, and Qing-Ming Wang. Monitoring cell adhesion by using thickness shear mode acoustic wave sensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 23:42–50, 2007.
- [99] R.L.J. Lyster. The composition of milk deposits in an u.h.t. plant. J. Dairy Res., 32(1):203–208, 1965.
- [100] A.K. Mal, P.-C. Xu, and Y. Bar-Cohen. Analysis of leaky lamb waves in bonded plates. Int. J. Eng. Sci., 27(7) :779–791, 1908.
- [101] J. Malzbender, J.M.J. Den Toonder, A.R. Bakenende, and G. de With. Measuring mechanical properties of coatings : a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass. *Mater. Sci. Eng. R*, 36 :47–103, 2002.
- [102] L. Marcotte and M. Tabrizian. Sensing surfaces : Challenges in studying the cell adhesion process and the cell adhesion forces on biomaterials. *IRBM*, 29(2-3) :77 – 88, 2008.
- [103] J.W. McBain and D. G. Hopkins. Films of adhesives. J. Phys. Chem., 30(1) :114– 125, 1926.
- [104] B. Merheb, G. Nassar, B. Nongaillard, G. Delaplace, and J.C. Leuliet. Design and performance of a low-frequency non-intrusive acoustic technique for monitoring fouling in plate heat exchangers. J. Food Eng., 82:518–527, 2007.

- [105] E. Meyer. Untersuchungen uber harteprufung und harte brinell methoden. Vereins Deutscher Ingenieure, 52:740–748, 1908.
- [106] B. Millare, M. Thomas, A. Ferreira, Hong Xu, Madison Holesinger, and V.I. Vullev. Dependence of the quality of adhesion between poly(dimethylsiloxane) and glass surfaces on the conditions of treatment with oxygen plasma. *Langmuir*, 24 :13218– 13224, 2008.
- [107] Y.F. Missirlis and A.D. Spiliotis. Assessment of techniques used in calculating cell-material interactions. *Biomolecular Engineering*, 19:287–294, 2002.
- [108] K. L. Mittal. Adhesion measurement of thin films. Electrocomponent Science and Technology, 3 :21–42, 1976.
- [109] H. Muller-Steinhagen and Q. Zhao. Investigation of low fouling surface alloys made by ion implantation technology. *Chem. Eng. Sci.*, 52(19) :3321–3332, 1997.
- [110] P. B. Nagy. Ultrasonic classification of imperfect interfaces. Journal of Nondestructive Evaluation, 11(3-4) :127–139, 1992.
- [111] P.B. Nagy and L. Adler. Adhesive joint characterization by leaky guided interface waves. *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, 8B :1417– 1424, 1989.
- [112] P.B. Nagy and L. Adler. Nondestructive evaluation of adhesive joints by guided waves. J. Appl. Phys., 66(10) :4658–4663, 1989.
- [113] P.B. Nagy and L. Adler. Interface characterization by true guided modes. *Review* of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation, 10B :1295–1302, 1991.
- [114] T. Nicolai, M. Britten, and C. Schmitt.  $\beta$ -lactoglobulin and wpi aggregates : Formation, structure and applications. *Food Hydrocolloids*, 25(8) :1945–1962, 2011.
- [115] M. Ouaftouh, W..J. Xu, M. Ourak, and B. Nongaillard. Évaluation de l'adhérence par ultrasons haute-fréquence. *JOURNAL DE PHYSIQUE IV*, 2(Colloque C1, supplément au journal de physique III) :835–838, 1992.
- [116] Mohammadi Ouaftouh. Modélisation de la propagation ultrasonore au niveau de joints collés : application au contrôle de la qualité d'adhérence. PhD thesis, Université de Valenciennes, 1990.
- [117] A. Pereira, R. Rosmaninho, J. Mendes, and L. F. Melo. Monitoring deposit build-up using a novel mechatronic surface sensor (mss). *Food and Bioproducts Processing*, 84(C4) :366–370, 2006.
- [118] J. Petit, A.-L. Herbig, A. Moreau, and G. Delaplace. Influence of calcium on β-lactoglobulin denaturation kinetics : Implications in unfolding and aggregation mechanisms. J. Dairy Sci., 94 :5794–5810, 2011.

- [119] J. Petit, T. Six, A. Moreau, G. Ronse, and G. Delaplace. β-lactoglobulin denaturation, aggregation, and fouling in a plate heat exchanger : Pilot-scale experiments and dimensional analysis. *Chem. Eng. Sci.*, 101 :432–450, 2013.
- [120] A. Pilarski and J.L. Rose. Ultrasonic oblique incidence for improved sensitivity in interface weakness determination. NDT International, 21(4):241–246, 1988.
- [121] Dennis C. Prieve. Measurement of colloidal forces with tirm. Advances in Colloid and Interface Science, 82(1-3):93 – 125, 1999.
- [122] H.K. Pulk and A.J. Perry. Surf. Technol., 14, 1981.
- [123] F. René. Optimisation de l'encrassement et du nettoyage des échangeurs en laiterie. PhD thesis, E.N.S.I.A., Massy, France, 1987.
- [124] A. Richardson and J.T. Parsons. A mechanism for regulation of the adhesionassociated protein tyrosine kinase pp125. *Nature*, 380 :538–540, 1996.
- [125] J.E. Ritter, T.J. Lardner, L. Rosenfeld, and M.R. Lin. Measurement of adhesion of thin polymer coatings by indentation. J. Appl. Physics, 66(8) :3626–3634, 1989.
- [126] S. I. Rokhlin, L. Wang, B. Xie, V.A. Yakolev, and L. Adler. Modulated angle beam ultrasonic spectroscopy for evaluation of imperfect interfaces and adhesive bonds. *Ultrasonics*, 42 :1037–1047, 2004.
- [127] S.I. Rokhlin, M. Hefets, and M. Rosen. An ultrasonic interface wave method for predicting the strength of adhesive bonds. J. Appl. Phys., 52(2) :2847–2851, 1981.
- [128] S.I. Rokhlin and B. Marom. Study of adhesive bonds using low frequency obliquely incident ultrasonic waves. J. Acoust. Soc. Am., 80(2) :585–590, 1986.
- [129] S.I. Rokhlin and Y.J. Wang. Analysis of boundary conditions for elastic wave interaction with an interface between two solids. J. Acoust. Soc. Am., 89(2):503–515, 1991.
- [130] R. Rosmaninho, H. Visser, and L.F. Melo. Effect of surface tension on the growth rate and density of calcium phosphate deposits formed on stainless steel. In *Fouling*, *Cleaning and disinfection in Food Processing*, Cambridge, G.B., 2002.
- [131] G. Sagvolden, I. Giaever, E.O. Pettersen, and J. Feder. Cell adhesion force microscopy. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 96(2):471–476, 1999.
- [132] S. Saka, S. Sato, and H. Abé. Quantitative nde of diamond film adhesion using an ultrasonic angle-beam technique. NDT&E Int, 30(5):305–311, 1997.
- [133] M. Sakaguchi, Y. Miwa, S. Hara, Y. Sugino, K. Yamamoto, and S. Shimada. Triboelectricity in polymers : effects of the ionic nature of carbon–carbon bonds in the polymer main chain on charge due to yield of mechano- anions produced

by heterogeneous scission of the carbon–carbon bond by mechanical fracture. J. *Electrostat.*, 62 :35–50, 2004.

- [134] T. Sander, S. Tremmel, and S. Wartzack. A modified scratch test for the mechanical characterization of scratch resistance and adhesion of thin hard coatings on soft substrates. *Surf. Coat. Technol.*, 206 :1873–1878, 2011.
- [135] Sandu. A plate heat exchanger designed to study fouling in food processing, volume 1, chapter Engineering sciences in the food industry, pages 199–207. Engineering and Food, 1984.
- [136] O. Santos, T. Nylander, R. Rosmaninho, G. Rizzo, S. Yiantsios, N. Andritsos, A. Karabelas, H. Muller-Steinhagen, L.F. Melo, L. Boulangré-Petermann, C. Gabet, C. Tragardh, and M. Paulsson. Modified stainless steel surfaces targeted to reduce fouling-surface characterization. J. Food Eng., 64(1):63-79, 2004.
- [137] M. Schoenberg. Elastic wave behavior across linear slip interfaces. J. Acoust. Soc. Am., 68 :1516–1521, 1980.
- [138] H. Schonhorn and L.H. Sharpe. Surface tension of molten polypropylene. Chemical and engineering news, 15, 1963.
- [139] P.J.R. Schreier, C. Green, A.M. Pritchard, and P. J. Fryer. Heat exchanger fouling by whey protein solutions. In *Fouling and Cleaning in Food Processing Congress*, Cambridge, G.B., 1994.
- [140] J. Schultz. Adhesion. C. R. Chimie, 9(1) :1-2, 2006.
- [141] L. Singher. Bond strength measurement by ultrasonic guided waves. Ultrasonics, 35:305–315, 1997.
- [142] S. Sioncke, T. Verbiest, and A. Persoons. Second-order nonlinear optical properties of chiral materials. *Mater. Sci. Eng. R*, 42(5-6) :115–155, 2003.
- [143] P.J. Skudder, E.L. Thomas, J.A. Pavey, and A.G. Perkin. Effects of adding potassium iodate to milk before uht treatment. i. reduction in the amount of deposit on the heated surfaces. J. Dairy Sci., 48 :99–113, 1981.
- [144] G.J. Spies. The peeling test on redux-bonded joints : A theoretical analysis of the test devised by aero research limited. Aircr. Eng. Aerosp. Tec., 25(3):64–70, 1953.
- [145] J.-Y. Sun, S.-H. Qian, Y.-M. Li, X.-T. He, and Z.-L. Zheng. Theoretical study of adhesion energy measurement for film/substrate interface using pressurized blister test : Energy release rate. *Measurement*, 46 :2278–2287, 2013.
- [146] K.J. Sun. Application of guided acoustic waves to delamination detection. Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation, 11B :1213–1219, 1991.

- [147] K.J. Sun and P.H. Johnston. Disbond detection in bonded aluminium joint using lamb wave amplitude and time-of-flight. *Review of Progress in Quantitative Non*destructive Evaluation, 13B :1507–1513, 1993.
- [148] G. Sutra. La triboélectricité. J. Phys. Radium, 11(8-9) :S1-S6, 1950.
- [149] R. Teixeira, A. Pereira, J. Mendes, and L.F. Melo. Identifying the nature of fouling layers by online monitoring of the propagation of vibrations along the deposition surface. *Heat Transfer Engineering*, 35(3):251–257, 2014.
- [150] A. Tinel, H. Duflo, and J. Duclos. Onde de scholte sur une plaque plane immergée :son interaction avec un dièdre creux. *JOURNAL DE PHYSIQUE*, 4, Coiloque C5, supplément au Journal de Physique III :1209–1212, 1994.
- [151] J.P. Tissier and M. Lalande. Experimental device and methods for studying milk deposit formation on heat exchange surfaces. *Biotechnology Progress*, 2(4) :218–229, 1986.
- [152] H.T. Truong, S. Anema, K. Kirkpatrick, and K.T. Trinh. *In-line measurements of fouling and CIP in milk powder plants*, chapter Fouling and cleaning in food processing. 1998.
- [153] G.A. Truskey and T.L. Proulx. Relationship between 3t3 cell spreading and the strength of adhesion on glass and silane surfaces. *Biomaterials*, 14(4):243–254, 1993.
- [154] H. Vaisocherova, V. Sevcu, P. Adam, B. Spackova, K. Hegnerova, A. de los Santos Pereira, C. Rodriguez-Emmenegger, T. Riedel, M. Houska, E. Brynda, and J. Homola. Functionalized ultra-low fouling carboxy- and hydroxy-functional surface platforms : functionalization capacity, biorecognition capability and resistance to fouling from undiluted bilogical media. *Biosensors and Bioelectronics*, 51 :150–157, 2014.
- [155] A.J. Van Asselt, M.M.M. Vissers, F. Smit, and P. De Jong. In-line control of fouling proceedings of heat exchanger fouling and cleaning-challenges and opportunities. In *Engineering Conferences International*, Kloster Isree, Germany, June 5-10 2005.
- [156] N. Vandewalle. Fluides complexes; chapitre 2 : Rhéologie. www.grasp.ulg.ac.be/ nvdw/NVdw/, 2012.
- [157] J. Visser, T.J.M. Jeurnink, J.E. Schraml, P. Fryer, and F. Delplace. Fouling of heat treatment equipment. Fouling and cleaning of heat treatment equipment, volume 328. IDF Bull, 1997.
- [158] A.A. Volinsky, N.R. Moody, and W.W. Gerberich. Interfacial toughness measurements for thin films on substrates. Acta Materialia, 50 :441–466, 2002.

- [159] J. Vörös, J. J. Ramsden, G. Csúcs, I. Szendro, S. M. De Paul, M. Textor, and N. D. Spencer. Optical grating coupler biosensors. *Biomaterials*, 23(17):3699 3710, 2002.
- [160] S. S. Voyutskii and V. L. Vakula. The role of diffusion phenomena in polymer-topolymer adhesion. J. Appl. Polym. Sci., 7(2):475–491, March/April 1963.
- [161] E. Wallhaußer, M. A. Hussein, and T. Becker. Detection methods of fouling in heat exchangers in the food industry. *Food Control*, 27 :1–10, 2012.
- [162] F.H. Wetzel. Rosin and rosin derivatives in pressure-sensitive adhesives. Rubber Age, 82 :291–295, 1957.
- [163] Y. Xie, X. Zhang, M. Robertson, R. Maric, and D. Ghosh. Measurement of the interface adhesion of solid oxide fuel cells by indentation. J. Power Sources, 162:436-443, 2006.
- [164] Y.L. Xiong. Influence of ph and ionic environment on thermal aggregation of whey proteins. J. Agric. Food Chem., 40 :380–384, 1992.
- [165] Z. Yan and P.B. Nagy. Thermo-optical modulation for improved ultrasonic fatigue crack detection in ti-6al-4v. NDT&E Int, 33 :213-223, 2000.
- [166] J. Yoon and D.B. Lund. Effect of operating conditions, surface coatings and pretreatment on milk fouling in a plate heat exchanger. In *The Third International Conference on Fouling and Cleaning in Food Processing*, Munich, Germany, 1989.
- [167] J. Yoon and D.B. Lund. Comparison of two operating methods of a plate heat exchanger under constat heat flux condition and their effect on the temperature profile during milk fouling. J. Food Proc. Eng., 17(3) :243-261, 1994.
- [168] J. Yoon and D.B. Lund. Magnetic treatment of milk and surface treatment of plate heat exchangers : effect on milk fouling. J. Food. Sci., 59(5) :964–969, 1994.
- [169] Meng Yu and Albena Ivanisevic. Encapsulated cells : an atomic force microscopy study. *Biomaterials*, 25 :3655 – 3662, 2004.
- [170] M. Zhou, N. Pesika, H. Zeng, Y. Tian, and J. Israelachvili. Recent advances in gecko adhesion and friction mechanisms and development of gecko-inspired dry adhesive surfaces. *Friction*, 1(2) :114–129, 2013.