



HAL
open science

Interactions entre contacts solides et cinétique de la condensation capillaire. Aspects macroscopiques et aspects microscopiques.

Frédéric Restagno

► **To cite this version:**

Frédéric Restagno. Interactions entre contacts solides et cinétique de la condensation capillaire. Aspects macroscopiques et aspects microscopiques.. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2000. Français. NNT: . tel-00001627

HAL Id: tel-00001627

<https://theses.hal.science/tel-00001627>

Submitted on 6 Sep 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 173

N° attribué par la bibliothèque : 00ENSL0173

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON
Laboratoire de Physique

THÈSE

Pour obtenir le titre de :

Docteur de l'École normale supérieure de Lyon
Spécialité : Physique

présentée et soutenue publiquement le 21 décembre 2000 par :

Frédéric Restagno

Interactions entre contacts solides et cinétique de la condensation capillaire.
Aspects macroscopiques et aspects microscopiques.

Directrice de thèse :

Élisabeth Charlaix

Devant la commission d'examen formée de :

M. Bruno Berge	Président
Mme Élisabeth Charlaix	Examinatrice
M. Éric Clément	Rapporteur
M. Jean-Marc Di Meglio	Rapporteur
M. John Hinch	Examineur

Ce travail a été réalisé entre deux laboratoires lyonnais. Je remercie Patrick Oswald de m'avoir accueilli au laboratoire de physique de l'École normale supérieure de Lyon. Je remercie aussi Jean-Antoine Serughetti et Alain Perez de m'avoir fait une place au sein du Département de physique des matériaux de l'Université Claude Bernard.

C'est avec un grand plaisir et aussi un peu d'émotion que je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Élisabeth Charlaix. En plus de m'avoir fait confiance en me permettant d'effectuer cette thèse sous sa direction, elle m'a encadré avec une très grande attention durant ces quelques années. Son constant attachement à l'amélioration des résultats et des expériences, sa foi dans la physique même quand tout a l'air de ne plus fonctionner et sa gentillesse sont toujours très réconfortants. J'espère que Pierre voudra bien me pardonner de lui avoir si souvent emprunté sa maman.

Je remercie tout particulièrement Bruno Berge de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse ainsi qu'Éric Clément et Jean-Marc Di Meglio d'avoir accepté de faire un rapport sur mon travail. Merci également à John Hinch d'avoir fait un aller-retour jusqu'à Lyon pour participer à ce jury.

Ce travail a été pour moi l'occasion de collaborer avec de nombreuses personnes.

J'ai eu la chance d'avoir eu Jérôme Crassous comme compagnon quotidien. Je voudrais le remercier de m'avoir montré patiemment que quand on n'a pas un appareil, il «suffit» de le fabriquer. Nous avons pu constater combien il était difficile de se passer de lui et de sa pipe lors de son séjour en Suisse qu'il a effectué durant ma thèse.

Lydéric Bocquet m'a initié aux simulations et à la modélisation. Je le remercie de m'avoir fourni un peu de son énergie débordante. J'essaierai de garder le rythme dans l'avenir, ce qui me permettra, j'espère, de poursuivre cette collaboration.

J'ai aussi eu la joie de travailler avec Hervé Gayvallet. Pour pouvoir se muscler encore plus, il m'a convaincu qu'il était indispensable d'utiliser un cylindre de 5 kilogrammes plutôt que 200 grammes. . . Je ne sais plus bien quels étaient ses arguments mais je sais que son goût des expériences et sa gentillesse sont remarquables (pour lui faire plaisir, il faut prononcer le «a» fermé).

Michel Monchanin a dessiné les plans mais aussi déplacé des blocs de bétons, soudé des rails, fait de la barbouille. . . Sans lui, il n'y aurait pas de machine de force. Je le remercie de sa constante disponibilité et pour nos nombreuses discussions où il est aussi question de grandes tables et pas seulement de tables anti-vibrations.

J'ai eu l'occasion de travailler avec Thierry Biben. Sa rigueur et sa pédagogie m'ont été d'une grande aide. Merci.

Je ne voudrais pas oublier les stagiaires qui ont dû me subir. Cécile Ursini a mesuré avec une grande patience et un grand acharnement les angles d'avalanches. Elle reconnaîtra certaines de ses courbes par la suite et je la remercie. Nicolas Taberlet, nous a fait profiter de ses talents pour l'informatique entre autres durant les quelques mois passés avec nous. Merci.

Cécile Cottin-Bizonne est désormais ma petite sœur scientifique. J'ai beaucoup apprécié de travailler avec elle pendant son stage de DEA. Je ne me fais pas de soucis pour elle car elle possède de nombreuses qualités scientifiques et humaines.

Je voudrais dire un mot de remerciement à Jean-Paul Zaygel qui m'a initié durant mon année en kaki aux joies de l'électronique quand je m'échappais pour venir au labo. Je regrette de ne pas avoir pu travailler plus longtemps avec lui.

Merci à Patrick Rigord de m'avoir prêté son ordinateur et son bureau. Après avoir été un enseignant

enthousiaste, il est devenu un ami. Je remercie aussi Jean-Paul Rieu qui a été un compagnon de bureau que je vais regretter autant qu'il regrettera ma bibliothèque.

Je tiens également à remercier les membres des deux laboratoires pour leur aide efficace et leur gentillesse. Je pense notamment aux secrétaires Geneviève Carasco, Marie-Pierre Fuchs, Anne Garlot, Marie-Claude Gatte, Christelle Macheboeuf et Laurence Mauduit. Merci également aux membres des ateliers de mécanique et d'électronique pour leur aide : Robert Barbant, Djamel Bouraya, Jean-Michel Combes, André Gourinel, Jean-Pierre Graaf, Dominique Guillot, Gérard Guiraud, Roger Merlette, Pascal Metz, Marc Moulin, Laurence Renaudin et Franck Vittoz.

Je remercie les collègues des deux laboratoires et camarades qui ont rendu ces quelques années de ma vie si enrichissantes. J'en profite pour souhaiter bonne chance à Arnaud, Baptiste, Bruno, Catherine, Doru, Frédéric, Guillaume, Laure, Ludovic, Nicolas & Nicolas, Mathieu, Pascal, Pierre & Pierre, Sébastien, Zoher...

Je voudrais dire un mot à mes amis qui ont su me supporter quand j'étais fatigué et pénible. Mes origines méditerranéennes me font préférer la bise au simple remerciement. Bises donc à André, Amélie, Catherine, Évelyne, Fred, Jacques, José, Karine, Laurence, Ludovic, Magali...

J'embrasse mes parents et mon frère. J'espère qu'ils pourront être fiers de ce travail car je suis fier d'avoir une telle famille.

Enfin, je remercie Agnès qui m'a supporté, épaulé... Sans toi, les pages qui suivent seraient très différentes.

Humidité. – Cause de toutes les maladies.

Gustave Flaubert, *Dictionnaire des idées reçues*.

Table des matières

Introduction	11
I Granulaires humides	13
1 Vieillessement et friction solide	15
Introduction	15
1.1 Les lois du frottement solide	16
1.1.1 Lois de Coulomb et Amonton	16
1.1.2 Les modèles de Tabor et Greenwood	17
1.1.3 Vieillessement du coefficient de friction statique	19
1.2 Lien entre la friction et l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire	20
2 Vieillessement dans les granulaires humides	23
2.1 Choix d'une géométrie : le cylindre tournant	23
2.2 Système et protocole expérimentaux	24
2.2.1 Choix des billes	24
2.2.2 Montage	26
2.2.3 Contrôle de la vapeur	27
2.2.4 Protocole expérimental	30
2.2.5 Choix du rapport d'aspect du cylindre	31
2.3 Dépendance de l'angle d'avalanche en fonction du temps de repos	32
2.3.1 Mise en évidence du vieillissement humide	32
2.3.2 Angle d'avalanche d'un matériau granulaire en présence d'une force de cohésion	33
2.4 Paramètres influençant le vieillissement	35
2.4.1 Sens de brassage	35
2.4.2 Angle de référence	35
2.4.3 «Usure» des billes	37
2.4.4 Influence de l'humidité sur le vieillissement	39
2.4.5 Expériences avec de la vapeur d'éthanol	40
2.4.6 Autres billes	45

3	Discussion I	49
3.1	Condensation capillaire et force d'adhésion	49
3.1.1	La condensation capillaire	49
3.1.2	Force d'adhésion entre sphères lisses induite par condensation capillaire	52
3.2	Forces d'adhésion entre sphères rugueuses	53
II	Cinétique de la condensation capillaire	57
1	Phénomènes de métastabilité et hystérésis	59
	Introduction	59
1.1	Métastabilité en machine à force de surface	60
1.1.1	Distance critique de nucléation en présence de forces à longues distances	60
1.1.2	Métastabilité de la phase vapeur en SFA	63
1.2	Adsorption dans les poreux	65
1.2.1	Isothermes expérimentales	65
1.2.2	Disparition de l'hystérésis	66
1.2.3	l'hystérésis	67
	Conclusion partielle	68
2	Nucléation et cinétique de la condensation capillaire	69
2.1	Nucléation d'un pont liquide de condensation capillaire	70
2.1.1	Cas partiellement mouillant	70
2.1.2	Cas totalement mouillant	74
2.1.3	Prise en compte de la tension de ligne	76
2.1.4	Forces de van der Waals	77
2.2	Simulations numériques de la condensation capillaire	77
2.2.1	Le système modèle bidimensionnel	77
2.2.2	Simulations numériques	79
	Conclusion	86
3	Condensation capillaire entre surfaces rugueuses: discussion II	89
3.1	Une étude de la cinétique d'adsorption d'eau dans les bétons	89
3.2	Modèle de condensation capillaire entre surfaces rugueuses	90
III	Mesures de forces à nanoéchelle	95
1	La mesure des forces de surface : généralités	97
1.1	Introduction	97
1.2	Les méthodes d'investigation des surfaces à nanoéchelle	98
1.2.1	Introduction	98
1.2.2	Nécessité d'une grande raideur	98
1.2.3	Le microscope à force atomique	99

1.2.4	Les appareils à force de surface : approximation de Derjaguin	100
1.3	Technologie des appareils à force de surface	101
1.3.1	La machine à force de surface à lames de mica	102
1.3.2	La machine de forces de l'École Centrale de Lyon	106
1.4	Conclusion	107
2	Réalisation d'un appareil à forces de surfaces	109
2.1	Introduction	109
2.2	Principe	110
2.3	Chaîne d'acquisition des données	112
2.4	Mesure de forces	114
2.4.1	Principe	114
2.4.2	Capteur interférométrique de déplacement	114
2.4.3	Performances	118
2.4.4	Raideur statique et réponse dynamique	119
2.5	Capteur de déplacement capacitif	123
2.5.1	Principe	123
2.5.2	Étalonnage	125
2.5.3	Bruit électronique et dérives sur les mesures statiques	126
2.5.4	Forces parasites dues à la capacité de mesure	127
2.5.5	Mesures dynamiques	128
2.6	Environnement et performances de la machine	133
2.6.1	Les tables anti-vibration à flux laminaires	133
2.6.2	Construction d'une table anti-vibration	134
2.6.3	Performances de la machine de force	135
2.7	Conclusion	136
3	Application à l'étude des forces d'adhésion et à la nanorhéologie	139
3.1	Le système expérimental	140
3.1.1	Surfaces solides	140
3.1.2	Liquides	140
3.2	Mesures de rhéologie à l'échelle nanométrique	141
3.2.1	Force visqueuse entre une sphère et un plan : formule de Reynolds	141
3.2.2	Expérience	142
3.2.3	Discussion	143
3.3	Mesure de forces d'adhésion	143
3.3.1	Expérience	143
3.3.2	Discussion	146
	Conclusion	149
	Bibliographie	151

Introduction

L'étude de la physique des matériaux granulaires a connu depuis les dix dernières années un intérêt croissant dans la communauté des physiciens. Il apparaît désormais assez nettement que la description statique d'un empilement peut se faire à trois échelles différentes. À l'échelle macroscopique, une question fondamentale est de savoir quel sont les équations constitutives qui permettent de représenter l'état de contrainte à l'intérieur d'un tas de sable. C'est le domaine traditionnel de la mécanique des sols. Plus récemment, l'importance de l'échelle des chaînes de forces à émergé : l'idée est que les contraintes se répartissent de façon très inhomogène dans un matériau granulaire et qu'il semble important de prendre en compte l'importance de ces objets pour pouvoir décrire les propriétés d'équilibre mécanique d'un tas. Il est clair qu'il existe une échelle inférieure qui est l'échelle du contact et que, dans un certain sens, un tas de sable devrait pouvoir être décrit comme un ensemble de contacts. Cette séparation en trois échelles ressemble beaucoup à la séparation classique au début d'un cours de mécanique des milieux continus avec séparation entre échelles macro, méso et microscopiques. Les grains de sable étant des objets non browniens, le passage entre ces trois échelles n'est pas donné simplement par la mécanique statistique, ce qui complique beaucoup le problème.

À l'échelle du contact, la présence de petites quantités de liquide peut changer de manière drastique les propriétés mécaniques du contact. Les ponts liquides ont ainsi des conséquences nombreuses : ils peuvent créer des forces d'adhésion importantes, ce qui conduit pour de grandes quantités de liquide à la possibilité de fabriquer des châteaux de sable ; ces ponts liquides peuvent aussi être le siège de phénomènes de dissolution-précipitation dans le cas de solides solubles ou de corrosion, dans le cas de solides oxydables. Du point de vue de la dynamique, la présence de films de lubrification modifie de façon très importante les propriétés d'un contact.

Lorsque deux surfaces solides proches l'une de l'autre sont en contact avec une vapeur dont la phase liquide les mouille, même partiellement, un pont liquide peut se former entre les deux surfaces même si la pression partielle du gaz est inférieure à la pression de vapeur saturante à la température donnée. Ce phénomène est connu sous le nom de *condensation capillaire* : il apparaît lorsque l'énergie libre gagnée en remplaçant les surfaces solide-vapeur par des surfaces solide-liquide, est suffisante pour contrebalancer l'énergie perdue en créant une phase liquide moins favorable. Ainsi, il n'est pas nécessaire de rajouter du liquide entre les grains pour que des ponts liquides ou ménisques apparaissent. La distance caractéristique entre les surfaces pour qu'un tel ménisque apparaisse est généralement de quelques nanomètres : la condensation capillaire crée donc des forces à courte-portée.

La mesure directe de forces à courte-portée entre des surfaces en est un problème expérimentalement délicat qui a été résolu depuis une vingtaine d'années grâce à l'émergence des techniques de microscopie à force atomique et aux appareils à forces de surfaces dans lesquels on contrôle et éloigne pour en déduire une force d'adhésion. La rugosité des substrats est aussi un paramètre important de ces études.

Cette thèse est écrite en trois parties.

La première partie a été motivée par des résultats expérimentaux obtenus précédemment concernant l'évolution de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire en présence d'air humide [17]. Après avoir décrit les liens qui existent entre la friction solide entre deux objets macroscopiques et le comportement mécanique d'un empilement granulaire, nous exposerons les résultats de nos mesures concernant les propriétés de vieillissement de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire. Nous nous sommes plus particulièrement attachés à étudier les paramètres qui interviennent dans ce vieillissement, afin de tenter d'en cerner les causes physiques et plus particulièrement le rôle de l'humidité.

Ceci nous amène à aborder le problème de la cinétique d'apparition des forces de cohésion capillaire dans un contact solide. La deuxième partie est ainsi consacrée à l'étude de la cinétique de fabrication des ponts liquides entre des surfaces à partir d'une vapeur condensable. En fait la condensation capillaire a des conséquences dans d'autres domaines que les granulaires humides. Après avoir montré l'importance de ce phénomène dans les mesures d'adsorption dans les milieux poreux, nous étudierons la cinétique de cette transition de phase entre des surfaces modèles théoriquement et numériquement. Cette étude se termine par le cas particulier de la condensation capillaire entre surfaces rugueuses. Elle nous permet de proposer un mécanisme de vieillissement du coefficient de friction en atmosphère humide fondé sur la condensation capillaire thermiquement activée de ponts liquides entre surfaces rugueuses.

Pour permettre de préciser l'importance de ce mécanisme par rapport au fluage des aspérités, auquel est habituellement imputé le vieillissement des propriétés de friction solide, une étude directe de l'évolution temporelle de la force d'adhésion dans un contact humide est nécessaire. La portée typique des forces d'interaction capillaire en atmosphère humide est de l'ordre du nanomètre, comme d'ailleurs la portée des forces d'adhésion en général. L'étude directe de ces forces impose l'utilisation de techniques qui permettent de contrôler les déplacements à cette échelle. La troisième partie de ce mémoire est consacrée à la description de la machine à force de surface que j'ai construite durant cette thèse. Cet appareil étant original, une large part est faite à l'instrumentation, c'est à dire à la description des capteurs et de leurs performances. Un dernier chapitre présente des premiers résultats concernant l'évolution de la force d'adhésion dans un contact verre-verre rugueux.

Première partie

Granulaires humides

Chapitre 1

Vieillessement et friction solide

Sommaire

Introduction	15
1.1 Les lois du frottement solide	16
1.1.1 Lois de Coulomb et Amonton	16
1.1.2 Les modèles de Tabor et Greenwood	17
1.1.3 Vieillessement du coefficient de friction statique	19
1.2 Lien entre la friction et l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire	20

Introduction

Les matériaux granulaires sont présents partout dans la nature et le monde industriel. Leurs propriétés mécaniques présentent pourtant un comportement original, intermédiaire entre celui des solides et celui des liquides. Quand on place un milieu granulaire dans un cylindre que l'on fait tourner lentement, on observe que celui-ci tourne en bloc, exactement comme un solide. Dès que sa surface fait un angle avec l'horizontale qui dépasse l'angle maximum de stabilité, appelé aussi «angle d'avalanche», une couche de grains de la surface s'écoule. L'angle d'avalanche peut être relié aux propriétés de friction entre les grains, comme l'a proposé Coulomb dès le XVIII^{ème} siècle.

Il est établi que la loi de contact entre deux grains est un élément majeur dans l'étude des matériaux granulaires et que la présence de ponts liquides entre les grains modifie leurs interactions. En statique, cela se traduit par la présence de forces capillaires et, en dynamique, cela correspond à une possible lubrification des contacts. S'il existe des études de mécanique des sols qui concernent les propriétés mécaniques des milieux granulaires mouillés, il existe très peu de résultats expérimentaux concernant l'influence de l'humidité.

Les matériaux granulaires industriels sont couramment stockés à l'atmosphère ambiante dans laquelle est présente de la vapeur d'eau en quantité plus ou moins importante. Les expériences décrites au chapitre suivant ont été motivées par des résultats obtenus par Bocquet *et al.* [17] au début de ce travail de thèse et qui ont mis en évidence un vieillissement de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire en présence d'humidité. Nous avons voulu étudier plus précisément ce phénomène.

Avant de décrire nos résultats expérimentaux, nous allons rappeler les résultats essentiels concernant la friction solide et les matériaux granulaires qui constituent le cadre dans lequel s'inscrit ce travail.

1.1 Les lois du frottement solide

Si les forces de friction peuvent être considérées comme des forces essentielles puisqu'elles gouvernent de nombreuses applications de la vie quotidienne (du fonctionnement des freins, aux roulements à billes, en passant par le crissement de la craie sur le tableau), ces forces ne sont pas fondamentales puisqu'elles peuvent, théoriquement, se décomposer en forces électromagnétiques à l'échelle du contact atomique. C'est à dire qu'un traitement exact des interactions entre deux solides devrait considérer le couplage entre tous les électrons et noyaux de ces solides. Ceci est évidemment un problème insoluble. Les lois de la friction sont donc une alternative raisonnable et efficace, proposant une approche *phénoménologique* des interactions entre deux solides en contact.

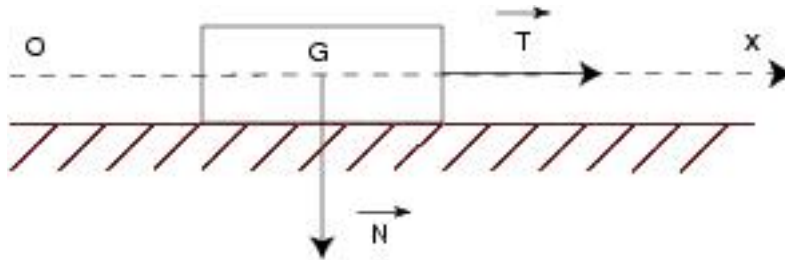


FIG. 1.1 – Solide sur un plan horizontal. Lois de la friction phénoménologiques.

Ainsi, si nous considérons un bloc de poids N posé sur un plan, l'étude des degrés de liberté des atomes qui constituent le solide est remplacé par l'étude du mouvement de son centre d'inertie G repéré par son abscisse $x(t)$.

1.1.1 Lois de Coulomb et Amontou

Les lois de la friction ont été étudiées depuis longtemps et les résultats les plus remarquables peuvent être résumés par les lois d'Amontou et Coulomb qui, bien que très simples sont d'une grande robustesse. Elles sont vérifiées par la très grande majorité des systèmes solides en contact. *Pour mettre un solide en mouvement, ou durant un mouvement établi, le quotient de la force tangentielle T par la force normale N ne dépend ni de l'aire apparente de contact entre les deux objets, ni de la force normale.* Le quotient de la force tangentielle T par la force normale N est appelé coefficient de friction. L'existence d'un tel coefficient, caractéristique des deux corps en contact, est d'expérience courante, mais est resté un problème jusque vers les années 50. On distingue généralement le coefficient de friction statique μ_s , qui est défini comme le rapport de la force tangentielle *au seuil* de glissement, et le coefficient de friction dynamique μ_d qui dépend de la vitesse de glissement V . Par la suite, nous nous intéresserons uniquement au coefficient de friction statique $\mu_s = T/N$.

1.1.2 Les modèles de Tabor et Greenwood

Modèles de Tabor et Greenwood pour les lois de la friction solide

Bowden et Tabor (1950) ont proposé une première interprétation physique de la loi de Coulomb [19]. Les surfaces réelles étant rugueuses, il est nécessaire de faire la différence entre l'aire apparente A_a de contact, qui est l'aire mesurée macroscopiquement, et l'aire réelle de contact A_r qui ne représente qu'une fraction de l'aire apparente du fait que seules les aspérités se trouvent réellement en contact. L'hypothèse est alors que l'aire réelle croît linéairement avec la charge normale N et reste indépendante de l'aire apparente A_a . Le glissement apparaît quand le cisaillement local T/A_r dépasse une valeur caractéristique σ_s . Le coefficient de friction :

$$\mu_s = \sigma_s \frac{A_r}{N} \quad (1.1)$$

ne dépend pas de l'aire apparente. Il existe essentiellement deux descriptions microscopiques qui permettent de rendre compte de la loi de Tabor : une première hypothèse, appelée *hypothèse plastique*, repose sur la plastification des contacts, une deuxième hypothèse, due à Greenwood et Williamson (1966) [79, 80], repose sur une description de la *statistique des contacts*. Notons que, dans ces deux approches, le problème de deux solides rugueux en contact se ramène pour simplifier à l'étude d'un solide rugueux en contact avec un plan non rugueux.

Modèle à une aspérité plastique de Tabor (1950). Soit une aspérité de rayon de courbure R en contact avec un plan lisse du même matériau de module d'Young E et de module de Poisson ν . Pour une force

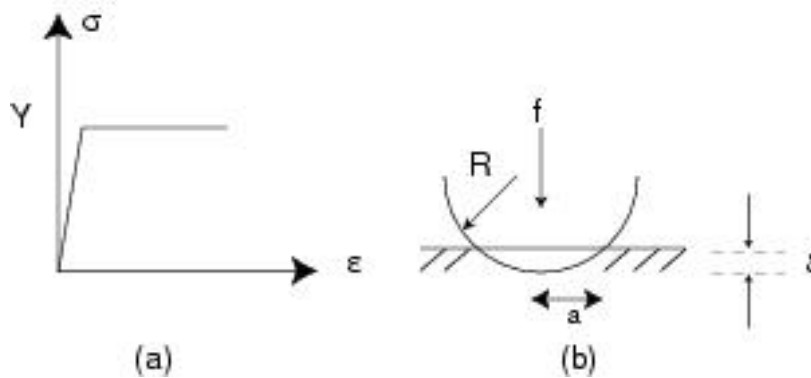


FIG. 1.2 – (a) Caractéristique d'un matériau plastique non écrouissable. On mesure sur de telles courbes le module d'Young E et la contrainte seuil en tension Y . (b) Géométrie d'une aspérité soutenant une force normale f . Le rayon de la zone de contact est relié à l'enfoncement δ par l'approximation parabolique $a^2 = R\delta$

normale f , le rayon a de la zone de contact entre cette aspérité assimilée à une portion de sphère et le plan est donné par la loi de Hertz (le déplacement δ de l'apex étant défini sur le schéma 1.2) :

$$a^2 = R\delta = \left(\frac{3fR}{4E^*} \right)^{2/3} \quad (1.2)$$

avec $E^* = E/(1 - \nu^2)$, le module d'Young réduit. Ainsi, la géométrie du contact sphère-plan crée une dépendance non linéaire particulière entre l'aire réelle et la force normale dans le régime élastique.

Avec un contact conique, par contre, on obtient, dans le régime élastique, une dépendance linéaire entre la force normale et l'aire de contact. Sur la figure 1.2(a) est représentée l'allure typique d'une courbe contrainte-déformation pour un matériau élastique plastique non écrouissable. Lorsque la contrainte atteint la contrainte seuil en tension, elle sature à la valeur Y .

Dû au caractère triaxial de la contrainte dans le contact, et en application du critère de von Mises [70], la contrainte normale p_c supportée par le contact sphérique sature à une valeur H appelée la dureté du matériau : $p_c = 1,60Y \equiv H$. La valeur du rayon de contact dans ce régime plastique est donc :

$$a^2 = R\delta = \frac{f}{\pi H} \quad (1.3)$$

L'aire de chaque contact augmente donc linéairement avec la force normale. Dans le cas d'un contact multiple, on suppose que tous les contacts ont atteint le seuil de plasticité, l'aire réelle de contact est donc reliée à la force normale par la relation linéaire $N = A_r H$. Le coefficient de friction est donc $\mu = \sigma_s / H$.

Modèle profilométrique de Greenwood et Williamson (1966). Ce modèle repose sur la description d'un ensemble statistique d'aspérités de courbure moyenne R . Dans ce modèle, on fait l'hypothèse que la déformation d'une aspérité de hauteur $z > d$, où d est la distance entre les deux surfaces est simplement $z - d$. Le nombre de contacts est donc :

$$n = \int_d^\infty \phi(z) dz \quad (1.4)$$

où $\phi(z)dz$ est le nombre d'aspérités de hauteur comprise entre z et $z + dz$. L'aire de contact réelle peut être calculée à partir de 1.2 ou 1.3 en prenant une distribution gaussienne ou exponentielle pour $\phi(z)$. Pour

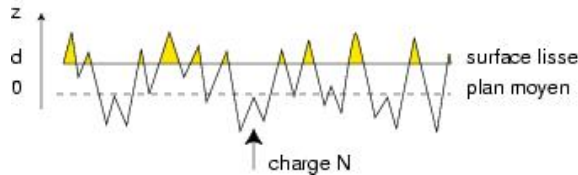


FIG. 1.3 – Surface rugueuse en contact avec une surface lisse.

ces deux distributions, si la rugosité quadratique moyenne s est petite devant la distance de séparation des surfaces, on trouve une relation linéaire entre l'aire réelle et la charge. L'hypothèse est justifiée par le fait que l'aire réelle est très petite en général devant l'aire apparente. Ainsi, on retrouve les lois de Coulomb et d'Amontou indépendamment de la nature physique des contacts.

Plus précisément, on peut, si on suppose que les aspérités se comportent élastiquement, calculer la valeur de la contrainte moyenne qu'elles subissent d'après la déformation moyenne de chaque aspérité. En comparant cette contrainte à la dureté du matériau, on montre que les contacts sont plastifiés si le seuil de plasticité ψ défini par :

$$\psi \equiv \frac{E^*}{H} \sqrt{\frac{s}{R}} \quad (1.5)$$

est supérieur à un. Des surfaces très rugueuses correspondent à une valeur de s élevée et donc à un petit nombre de contacts. Ils se plastifient alors puisqu'ils subissent chacun une charge normale élevée. Ainsi, le contact peut être, suivant les cas, dominé par le contact microscopique ou par la statistique de plusieurs

contacts microscopiques. Pour de l'acier, par exemple on s'attend à ce que le contact soit élastique pour des surfaces polies mais qu'il soit plastifié pour des surfaces tournées [70].

Ce modèle a été étendu au cas de deux surfaces rugueuses en regard par Brown et Scholz [22] sans conduire à des changements qualitatifs dans la résultat précédent.

1.1.3 Vieillessement du coefficient de friction statique

Dans son étude historique sur la friction [125], Coulomb a noté que le coefficient de friction statique dépend de la température, du *temps* t_w durant lequel les deux surfaces ont été immobiles en contact et des condition ambiantes, plus particulièrement de l'*humidité*. Nous reviendrons plus loin sur l'étude de l'influence de l'humidité. En ce qui concerne l'influence du temps de contact entre les deux solides, Coulomb a décrit l'évolution du coefficient de friction avec le temps de contact entre les deux surfaces t_w sous une forme de loi de puissance :

$$\mu_s = A + B t_w^{0,2}$$

En fait des études systématiques de l'influence du temps de contact entre les surfaces sur le coefficient de

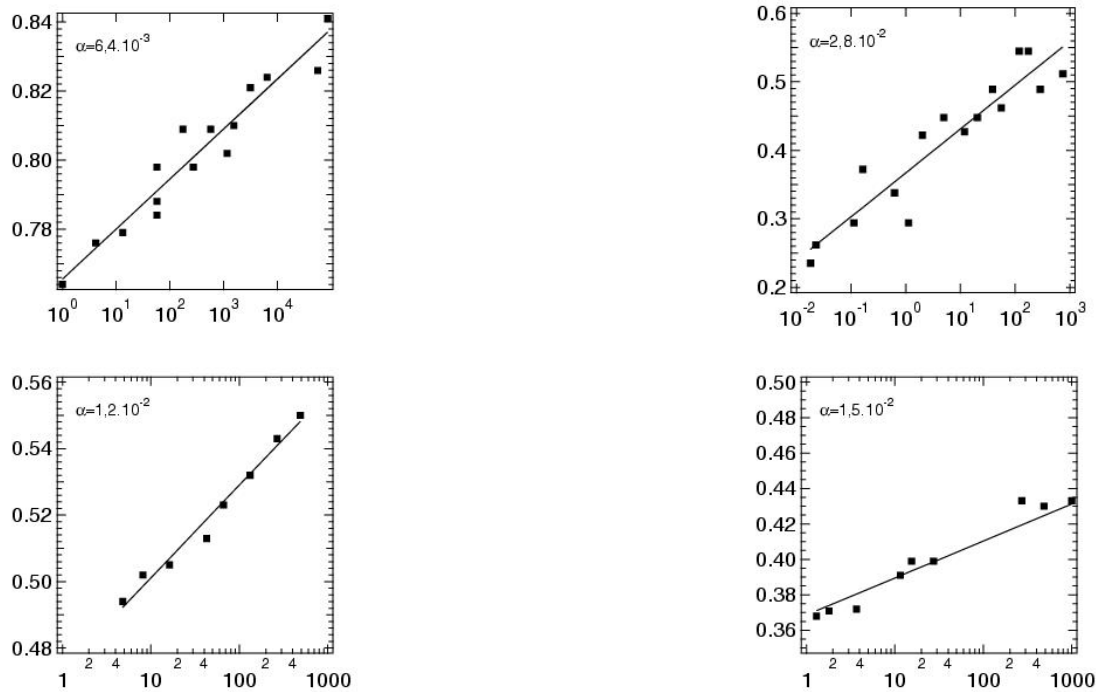


FIG. 1.4 – Coefficient de friction statique μ_s en fonction du temps de contact t_w (en seconde) pour (dans le sens de la lecture) du grès, de l'acier, du PMMA et du bristol. (Figure reproduite à partir des données collectées dans [11])

friction statique ont montré que les résultats expérimentaux doivent plutôt se mettre sous la forme d'une loi logarithmique [129, 11] de la forme :

$$\mu_s = \mu_0 + \alpha \log(t_w) \quad (1.6)$$

α est appelé coefficient de vieillissement.

Les figures 1.4 représentent l'évolution du coefficient de friction statique avec le temps de contact pour différents matériaux. Les temps de contact t_w dans ces études varient typiquement entre quelques centièmes

de secondes et une centaine d'heure pour les expériences sur le grès.

On parle ainsi de *vieillessement* du coefficient de friction statique, le mot vieillissement étant caractéristique des phénomènes à dynamique lente (très nettement sublinéaire) très souvent observés dans les systèmes complexes comme les verres structuraux ou les verres de spins [117, 75, 135, 159].

Une hypothèse pour expliquer le vieillissement du coefficient de friction est le fluage des contacts [84, 47, 48, 49, 142]. Dans cette hypothèse, on suppose que les contacts s'écrasent lentement dans le temps sous l'effet de la contrainte qui leur est appliquée. Ce modèle conduit naturellement à une augmentation de l'aire réelle qui s'accompagne d'une augmentation du coefficient de friction solide. En particulier, Estrin et Brechet [20] ont proposé, dans le cas des métaux pour lesquels il y a presque toujours plastification des contacts, un modèle phénoménologique de fluage des contacts permettant de décrire cette évolution.

L'interprétation du vieillissement du coefficient de friction en terme de fluage des contacts s'appuie sur des expériences d'indentation des surfaces solides pour lesquelles il a été reporté une augmentation quasi logarithmique de l'aire de contact sous charge [141, 53]. Elle s'appuie également sur des observations de l'aire de contact réelle entre des surfaces transparentes de plexiglass [46].

L'effet de l'humidité sur la friction solide a été reporté historiquement pour la première fois par Coulomb. Beaucoup plus récemment, Dieterich (1984) [48] a étudié l'influence de l'humidité sur la friction solide au travers d'expériences réalisées sur des surfaces de silicates, préalablement rincées à l'acétone et séchées puis placées en atmosphère humide. Il montre que le vieillissement du coefficient de friction solide est très largement diminué en présence d'air sec mais que la valeur moyenne de ce coefficient est augmentée en présence d'air sec. L'interprétation proposée pour le premier résultat repose sur une fragilisation des contacts en présence d'air humide, ce qui rend leur fluage plus aisé. Le second résultat est interprété, soit comme une augmentation des forces d'adhésion au niveau des contacts secs, non pollués par l'eau, soit comme une augmentation de la résistance au cisaillement des contacts secs.

1.2 Lien entre la friction et l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire

Contrairement à la surface libre d'un liquide, la surface libre d'un empilement granulaire n'est pas nécessairement horizontale. Il existe une valeur de l'angle que fait cette surface avec l'horizontale au delà de laquelle va se produire une avalanche. C'est ce qu'on appelle l'angle d'avalanche. Après une avalanche, la surface libre de l'empilement granulaire fait un angle plus petit appelé angle de repos, et qui est le résultat d'un processus dynamique. Considérons une surface inclinée plane d'un tas faisant un angle β avec l'horizontale comme représenté sur la figure 1.5. Si la surface est instable, un plan de glissement va être

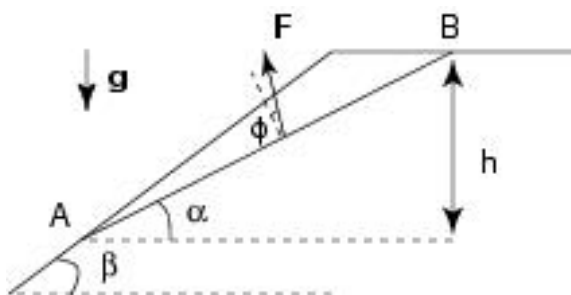


FIG. 1.5 – Plan de glissement. Angle d'avalanche.

formé qui est représenté sur la figure par la ligne AB . On note $\alpha < \beta$ l'inclinaison du plan de glissement par

rapport à l'horizontale. Le plan AB étant à la limite de stabilité, on peut écrire sur ce plan la loi de Coulomb du frottement $T = \mu_s N$ où T est la force tangentielle et N la force normale. Dans un milieu continu comme un tas de sable, on préfère raisonner en forces par unité de surface, c'est à dire en contrainte. Au niveau du plan de glissement, on a donc :

$$\tau = \mu_s \sigma \quad (1.7)$$

où τ est la contrainte de cisaillement et σ la contrainte normale. Ainsi, la force totale \vec{F} au niveau du plan de glissement est inclinée par rapport à la verticale d'un angle $\alpha - \phi$ où ϕ est défini par :

$$\tan \phi \equiv \mu_s \quad (1.8)$$

Cette force équilibre le poids de la tranche, donc la force \vec{F} doit être verticale, ce qui implique $\alpha = \phi$. Comme $\alpha < \beta$, on déduit qu'il apparaît un plan de glissement si $\beta > \phi$ et donc que l'angle d'avalanche θ d'un matériau granulaire est simplement relié au coefficient de friction par :

$$\tan \theta = \mu_s \quad (1.9)$$

En fait, l'équation 1.7 est une relation qui est vraie au niveau du plan de glissement. La difficulté théorique de la mécanique des matériaux granulaires est de savoir quelle est la relation entre contrainte normale et cisaillement dans l'ensemble du matériau. Ce problème est l'objet d'un large débat actuellement dont on peut se faire une idée en lisant Vanel (2000) [158], de Gennes (1999) [68], Wittmer (1997) [161].

Ainsi, dans les matériaux granulaires, la mesure de l'angle d'avalanche est une mesure du coefficient de friction dans le matériau. On s'attend donc à ce que l'angle d'avalanche présente des effets de vieillissement, comme le coefficient de friction solide statique. Réciproquement, les propriétés statiques d'un matériau granulaire étant régies par les phénomènes de friction et les propriétés des contacts solides, cela peut être un système particulièrement intéressant pour étudier le phénomène de vieillissement et ses causes physiques.

Dans les milieux granulaires secs, les phénomènes de vieillissement qui ont été étudiés concernent surtout l'évolution lente de la compacité correspondant à un tassement quasi logarithmique induit par les vibrations [13, 121]. Aucune évolution de l'angle d'avalanche avec le temps de repos du tas sans compaction dans un milieu granulaire sec n'a été reporté.

À notre connaissance, les seuls résultats concernant l'analogie direct du vieillissement en friction solide, à savoir une évolution temporelle lente de l'angle d'avalanche en fonction du temps de repos d'un tas ont été les expériences faites au laboratoire de physique de l'ENS Lyon [17], et qui ont mis en évidence un vieillissement de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire en présence d'humidité.

D'une façon générale, les matériaux granulaires en présence d'une petite quantité de liquide ont récemment attiré l'attention de la communauté des physiciens. Hornbaker *et al.* [91], Mason *et al.* (1999) [114] et Tegzes *et al.* [150] ont étudié l'influence d'ajout d'huile de pompe sur la stabilité des matériaux granulaires. Ils ont montré une augmentation de l'angle d'avalanche avec la quantité de liquide ajoutée. Il ressort de ces études que, pour des petites quantités de fluide, il faut tenir compte de la rugosité des surfaces [19]. Halsey et Levine (1998) [83] ont proposé un modèle «continu» d'un milieu granulaire «mouillé» en fonction de la quantité de liquide ajouté et de la rugosité des surfaces. Ce modèle fait apparaître trois régimes différents : un régime à une aspérité dans lequel le liquide est confiné au niveau d'une aspérité, un régime de rugosité

où le liquide commence à mouiller plusieurs aspérités et enfin un régime sphérique où le liquide mouille complètement toutes les aspérités. Ce dernier régime est le régime des grains idéaux. Fraysse *et al.* [65] ont étudié des granulaires humides, c'est à dire sans apport direct de liquide. Ils observent une augmentation de l'angle d'avalanche en présence de vapeur d'eau et de vapeur d'heptane.

Nous présentons ici une étude de l'évolution temporelle de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire en fonction de l'âge du tas, effectuée principalement sur des billes de verre d'une centaine de micromètres de diamètre dans une atmosphère humide. Le but de cette étude est de déterminer les causes physiques et, en particulier, de comprendre le rôle crucial de l'humidité.

Chapitre 2

Vieillessement dans les granulaires humides

Sommaire

2.1	Choix d'une géométrie : le cylindre tournant	23
2.2	Système et protocole expérimentaux	24
2.2.1	Choix des billes	24
2.2.2	Montage	26
2.2.3	Contrôle de la vapeur	27
2.2.4	Protocole expérimental	30
2.2.5	Choix du rapport d'aspect du cylindre	31
2.3	Dépendance de l'angle d'avalanche en fonction du temps de repos	32
2.3.1	Mise en évidence du vieillissement humide	32
2.3.2	Angle d'avalanche d'un matériau granulaire en présence d'une force de cohésion	33
2.4	Paramètres influençant le vieillissement	35
2.4.1	Sens de brassage	35
2.4.2	Angle de référence	35
2.4.3	«Usure» des billes	37
2.4.4	Influence de l'humidité sur le vieillissement	39
2.4.5	Expériences avec de la vapeur d'éthanol	40
2.4.6	Autres billes	45

2.1 Choix d'une géométrie : le cylindre tournant

Il y a plusieurs façons de mesurer un angle d'avalanche. Nous avons choisi de mesurer l'angle d'avalanche dans un cylindre tournant d'axe horizontal. Le choix de cette géométrie a déjà été fait dans de nombreuses expériences sur les matériaux granulaires en raison du caractère très commode de cette géométrie périodique.

- Evesque *et al.* [59, 58] ont étudié des billes de diamètre compris entre 1 à 10 mm dans un cylindre tournant autour de son axe horizontal à l'aide d'un microphone pour «écouter» les avalanches. Le résultat essentiel de leur étude a été de montrer, dans cette géométrie, que la distribution de tailles des avalanche étant piquée sur une valeur moyenne, les résultats expérimentaux sont en désaccord avec

des modèles de criticité auto organisée (SOC) prévoyant des lois de type $1/f$. Fauve *et al.* [24] ont eux aussi testé les statistiques d'avalanches pour des billes de verre de 0,1 à 1 mm dans un cylindre. Ils ont utilisé un système de détection optique couplé à un système sonore pour «voir» et «entendre» les avalanches. Le spectre de puissance des avalanches suit lui aussi une loi incompatible avec les modèles de SOC.

- Grasselli et Herrman [78] ont étudié l'influence de la largeur de l'empilement sur l'angle d'avalanche. On note une diminution de l'angle d'avalanche avec la largeur de l'empilement.
- Enfin, de nombreuses études se sont intéressées à la ségrégation radiale ou axiale dans des cylindres, mettant en évidence la tendance naturelle à la ségrégation des billes de différentes tailles à l'intérieur d'un cylindre [52]. Ces résultats ne sont pas à proprement parler des résultats propres à la géométrie cylindrique puisque la ségrégation apparaît dès qu'un tas est cisailé. Ceci montre qu'une trop grande polydispersité des échantillons de matériau granulaire pourrait conduire, dans nos expériences, à des résultats parasites. Dans toutes les expériences que nous présenterons par la suite, nous n'avons pas observé de ségrégation conduisant à des tas inhomogènes.

Les autres expériences concernant l'influence de l'humidité dans les matériaux granulaires ont été faites dans cette géométrie, ce qui peut éventuellement permettre une comparaison.

2.2 Système et protocole expérimentaux

2.2.1 Choix des billes

Le matériau granulaire que nous avons utilisé durant cette thèse est en général constitué de billes de verre (Matrasur). Ces billes sont utilisées industriellement pour le polissage des surfaces et sont livrées avec une distribution de taille assez large. Afin d'obtenir des distributions de taille plus étroites, nous avons procédé à un tamisage mécanique de ces billes.

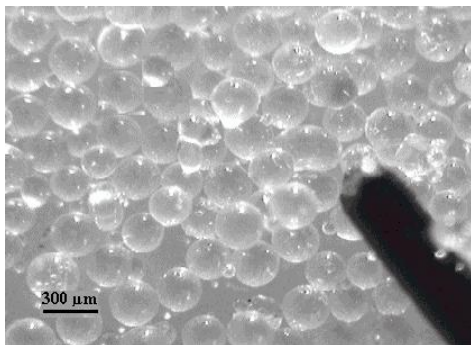


FIG. 2.1 – Photographie au microscope optique des billes de verre Matrasur utilisées. Le diamètre moyen des billes est $200 \mu\text{m}$.

Les billes de verre ont une bonne sphéricité comme on peut le voir au microscope optique. Les billes de verre ont une masse volumique de $2,50 \pm 0,05 \text{ g.cm}^{-3}$.

Le tamisage

Le tamisage est la méthode la plus ancienne de séparation des billes de verre de diamètres différents. Le principe est le triage des particules par des tamis d'ouvertures calibrées. Les tamis que nous avons utilisés,

sont fabriqués par tissage de fils métalliques, les ouvertures obtenues étant alors des carrés de taille variable. Il existe différents types de tamis calibrés [76] mais nous avons utilisé les tamis de norme AFNOR, définie en 1938, dans laquelle la succession des ouvertures est donnée par une progression géométrique de raison $r = 1,25$. Essentiellement, nous avons utilisé les tamis $0,063 \mu\text{m}$, $125 \mu\text{m}$, $160 \mu\text{m}$, $200 \mu\text{m}$ et $250 \mu\text{m}$ durant cette thèse. Dans les expériences qui suivent, nous avons étudié deux échantillons :

- l'échantillon *I* constitué de billes de verre de diamètre compris entre 200 et 250 micromètres,
- l'échantillon *II* constitué de billes de verre de diamètre compris entre 125 et 160 micromètres.

Les distributions de tailles des particules tamisées

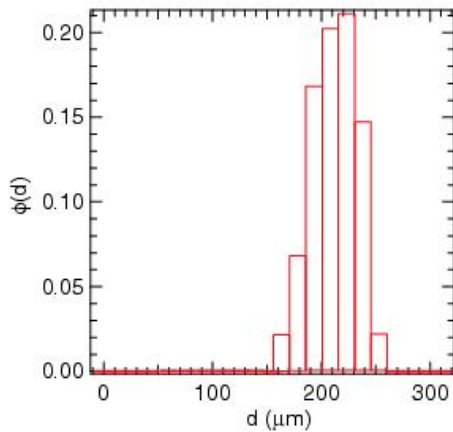


FIG. 2.2 – Histogramme du diamètre des billes pour un échantillon de type *I*.

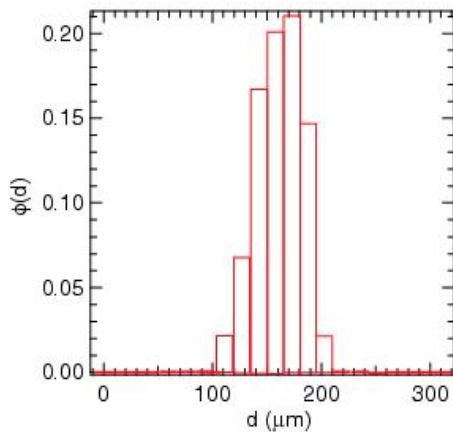


FIG. 2.3 – Histogramme du diamètre des billes pour un échantillon de type *II*.

Bien que le principe du tamisage soit simple, l'efficacité du tamisage dépend du remplissage des tamis, de la durée du tamisage, de l'amplitude des vibrations sur la machine à tamiser et de la forme de l'excitation induite par le vibreur. La figure 2.1 montre qu'en plus des billes de «grand» diamètre, le milieu contient quelques billes nettement plus petites. Afin de connaître plus en détail la composition des deux types de milieu granulaire, une étude statistique du diamètre des billes de chacun des échantillons est effectuée. Une fraction d'un échantillon est prélevée et placée sous un microscope équipé d'un système vidéo d'acquisition

et traitement d'image. Ainsi, on peut faire un histogramme des répartitions de la taille des billes. Les figures 2.2 et 2.3 représentent deux histogrammes réalisés pour deux différents échantillons utilisés durant cette thèse.

2.2.2 Montage

Les billes de verre sont placées dans un cylindre tournant d'axe horizontal. Le cylindre tournant est en acier inoxydable afin d'éviter la corrosion lors des expériences en atmosphère humide ainsi que l'accumulation de charges électrostatiques. Les deux bases du cylindre sont des plaques de verre, percées en leur centre d'un trou circulaire de 1,5 cm de rayon. Les faces avant et arrière ont été choisies en verre pour permettre une détection optique des avalanches et un contrôle permanent de la surface libre du matériau. Ce cylindre repose sur des galets en duralumin, entraînés par l'intermédiaire d'une courroie, par un moteur à courant continu. Compte-tenu du facteur de réduction à la sortie du moteur et du rapport des diamètres des roues crantées, la vitesse de rotation du cylindre peut être réglée entre 0,01 tour/s et 1 tour/s. L'ensemble constitué par le cylindre et son système de mise en mouvement est monté sur un socle de duralumin, qui, par l'intermédiaire de quatre pieds, est surélevé de 4 cm.

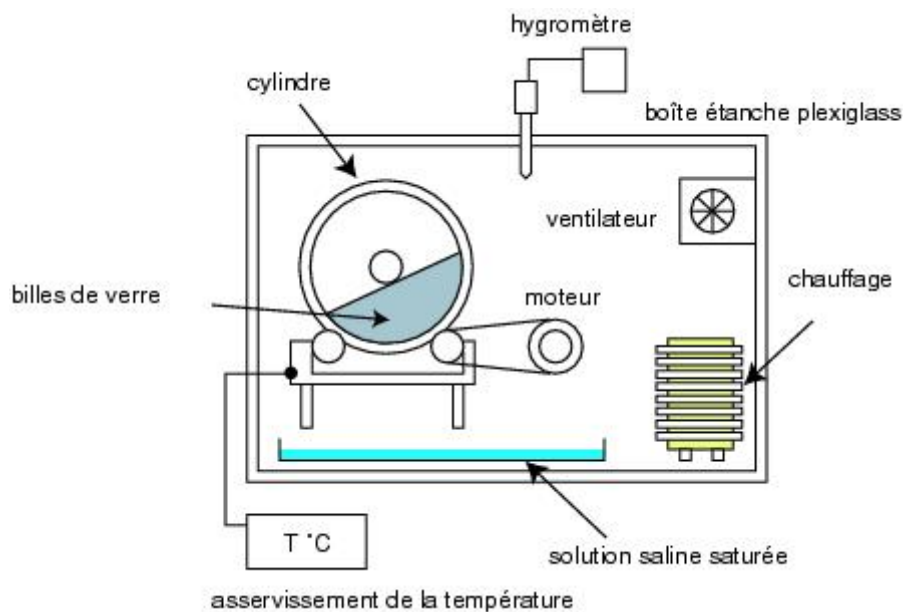


FIG. 2.4 – Montage expérimental de mesure de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire en présence d'humidité.

Pour pouvoir maîtriser les conditions physicochimiques de l'expérience, l'ensemble est à l'intérieur d'une boîte en plexiglass. La boîte est un parallélépipède rectangle constitué de plaques de 10 mm d'épaisseur, muni de deux gants en latex d'épaisseur 2 mm permettant d'accéder à l'intérieur de la boîte sans modification de l'atmosphère. Les dimensions de la boîte sont 80 cm × 40 cm pour 40 cm de haut.

Afin de contrôler au mieux les conditions de l'expérience, l'enceinte est régulée en température par un bloc d'acier inoxydable de 2 kg entouré de «thermocoax». Ceci permet une bonne inertie thermique. Une sonde à résistance de platine est collée sur le support métallique du cylindre et reliée au dispositif de contrôle de la température alimentant les câbles chauffants. L'asservissement de température par un PID

à coefficients optimisés automatiquement assure une température constante à $0,1^{\circ}\text{C}$ dans l'enceinte. La température ne peut être asservie qu'au dessus de la température ambiante. Sauf contre-indication dans la suite, la température de consigne a été choisie égale à $29,0^{\circ}\text{C}$.

Le contrôle de l'humidité est réalisé en plaçant dans l'enceinte un grand récipient contenant une solution saline saturée en sel. Le principe du contrôle de l'humidité est expliqué au paragraphe suivant. Un hygromètre est placé à l'intérieur de l'enceinte afin de vérifier la valeur de l'humidité.

A l'intérieur de la boîte, un ventilateur assure l'homogénéité de la température et de l'humidité.

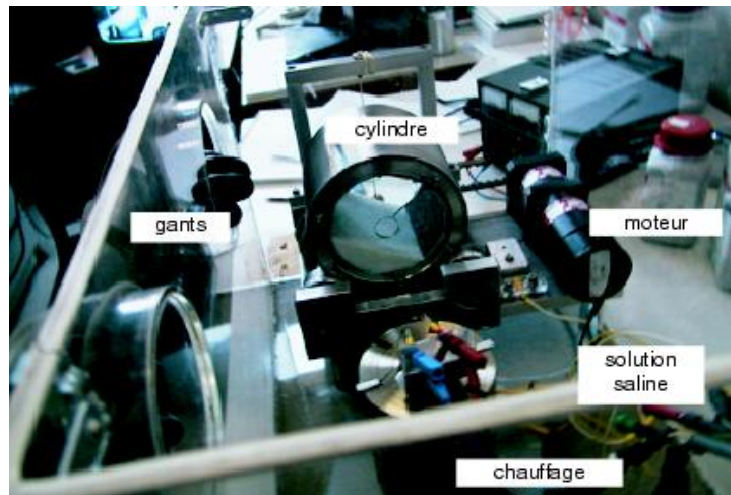


FIG. 2.5 – Photographie du montage expérimental de mesure de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire en présence d'humidité.

2.2.3 Contrôle de la vapeur

Il existe différentes techniques pour fixer l'humidité d'une enceinte. La technique la plus simple, sur le papier du moins, consiste à disposer d'une enceinte dans laquelle il est possible d'introduire une quantité bien maîtrisée de liquide. C'est la technique utilisée par Fraysse *et al.* [65]. Dans cette technique il est évident que le contrôle de la température est un paramètre crucial puisque la pression de vapeur saturante dépend de manière extrêmement sensible de la température. On trouve dans la littérature une équation empirique pour la courbe de rosée de l'eau qui a la forme suivante [131] :

$$\ln(p_{sat}/p_C) = (1 - x)^{-1}[-7,76451x + 1,45838x^{1,5} - 2,77580x^3 - 1,23303x^6] \quad (2.1)$$

où $x = 1 - T/T_C$. Dans cette équation, on a noté $p_C = 221,2$ bar, la pression critique, et $T_C = 647,3$ K, la température critique de l'eau. Ainsi, N. Fraysse peut, grâce à une boucle d'asservissement, contrôler la température de l'enceinte à mieux que $0,01^{\circ}\text{C}$ et assurer ainsi une grande homogénéité en température de toute l'enceinte et éviter les gradients de pression.

Une autre technique utilisée pour contrôler l'humidité d'une enceinte est la technique de la «fuite contrôlée» qui consiste à relier l'enceinte que l'on souhaite réguler à une enceinte contenant de l'eau pure en équilibre avec sa vapeur. Cette technique a été utilisée par Bocquet *et al.* [17]. L'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle impose de disposer d'un hygromètre de bonne qualité, raisonnablement rapide, puisque c'est sur lui que repose tout le processus de contrôle. Il faut en particulier faire très attention à ce

Solutions salines saturées	Humidité relative en pourcentage pour température en °C									
	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Acide Phosphorique H_3PO_4	-	-	-	-	9	-	-	-	-	-
Hydroxyde de potassium KOH	14	13	10	9	8	7	6	6	6	-
Chlorure de Lithium LiCl	14	14	13	12	12	12	12	11	11	10
Acétate de potassium KCH_3CO_2	-	21	21	22	22	22	21	20	-	-
Chlorure de magnésium $MgCl_2$	35	34	34	33	33	33	32	32	31	30
Carbonate de potassium K_2CO_3	-	47	44	44	43	43	43	42	-	36
Nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2,6H_2O$	58	57	56	55	53	52	50	49	46	43
Bromure de sodium NaBr	64	62	61	59	58	56	55	53	51	50
Bichromate de sodium $Na_2Cr_2O_7,2H_2O$	-	73	69	65	62	59	55	53	47	42
Nitrate d'ammonium NH_4NO_3	-	73	69	65	62	59	55	53	47	42
Nitrate de sodium $NaNO_2$	-	-	-	66	65	63	62	62	59	59
Iodure de Potassium KI	73	72	71	70	69	68	67	66	65	63
Chlorure de sodium NaCl	76	76	76	76	75	75	75	75	76	76
Sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$	82	82	81	81	80	80	80	79	79	-
Chlorure de potassium KCl	88	88	87	86	85	85	84	82	81	80
Sulfate de Zinc $ZnSO_4,7H_2O$	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-
Nitrate de potassium KNO_3	96	95	94	93	92	91	89	88	85	82
Sulfate de potassium K_2SO_4	98	98	97	97	97	96	96	96	96	96

TAB. 2.1 – Humidité relative de l'air surmontant des solutions salines saturées. Résumé des données aux températures comprises entre 5 et 60°C issues de [18, 160, 38]

que la mesure soit faite en un point homogène avec le reste de l'enceinte pour éviter les erreurs systématiques sur la mesure de l'humidité. De plus, cette méthode interdit un contrôle de l'humidité sur des temps très longs, c'est à dire sur des temps supérieurs à quelques heures, puisqu'il faut en permanence régler le débit de la fuite.

Pour éviter toutes les difficultés précédentes, nous avons préféré utiliser la méthode des solutions salines saturées pour fixer l'humidité dans l'enceinte de mesure. Le principe de ces mesures est simple : l'ajout de sel dans l'eau modifie le potentiel chimique de l'eau en phase liquide et donc par conséquent le potentiel chimique de l'eau en phase vapeur qui est directement relié à l'humidité relative. L'humidité de l'air surmontant la solution dépendant de la concentration en sel, il est intéressant d'utiliser des solutions saturées pour que la concentration en sel reste constante et ne dépende que de la température. L'emploi de cette méthode est largement répandu en tant que moyen de contrôle et de vérification des hygromètres [18]. Une étude financée par le Bureau National de Métrologie a permis de préciser quelques règles importantes pour assurer un bon contrôle de l'humidité par cette méthode. Dans cette étude, on repère pour un certain nombre d'électrolytes l'influence de la température sur l'humidité relative de l'air surmontant la solution (tableau 2.1). On remarque en particulier que si la température influence beaucoup la pression de vapeur saturante, elle n'influence que très peu le rapport p_{vap}/p_{sat} . Néanmoins, certains sels fixent l'humidité relative de manière plus indépendante de la température que d'autres. Ce sont eux qui devront être choisis en priorité. La préparation des solutions doit être faite avec une certaine attention pour obtenir des résultats

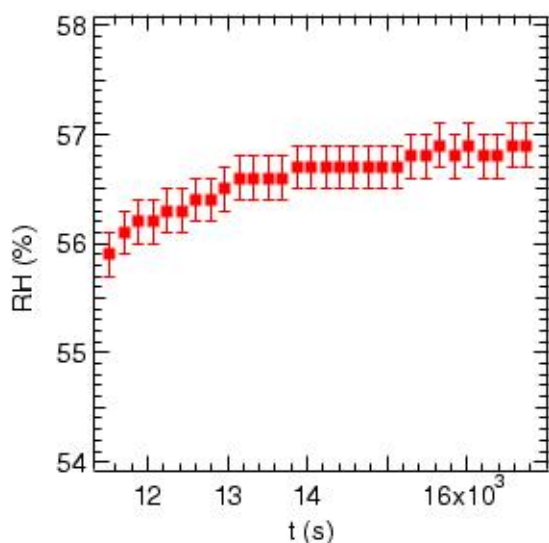


FIG. 2.6 – Enregistrement de l'humidité dans l'enceinte.

reproductibles. Il est nécessaire d'utiliser de l'eau distillée pour éviter des erreurs systématiques sur le titre de la solution. Une eau simplement distillée suffit. La dissolution de certains de ces sels dans l'eau distillée étant parfois très exothermique, il est recommandé dans le cas où on a choisi l'ajout de sel à une quantité dosée à l'avance, de procéder par ajouts successifs de sel et de laisser le système refroidir après chaque ajout. Après la préparation de la solution, il est conseillé d'attendre au moins 24 heures avant l'utilisation de la solution et il convient de bien nettoyer les gouttelettes et dépôts sur les bords des récipients car des gouttes de liquide non saturé peuvent conduire à une mauvaise estimation du titre de la solution.

La solution saturée doit contenir une grande quantité de sel en excès, pour diminuer, d'une part le temps

de mise en équilibre de l'air humide en contact avec la solution, et d'autre part le temps de récupération de la valeur d'origine d'équilibre en humidité relative en cas de déséquilibre accidentel des conditions ambiantes. Il est aussi important de placer un récipient présentant une grande surface de contact avec l'air pour faciliter les échanges liquide-vapeur. Dans les expériences, nous avons disposé un plat en pyrex dont la surface représente environ 50% de la base de la boîte de plexiglass. De plus, afin d'assurer une bonne homogénéisation, un ventilateur mélange en permanence l'air de la boîte. Le débit du ventilateur représente environ 1 volume de boîte par seconde. La figure 2.6 montre qu'on arrive ainsi à réguler l'humidité à $\pm 1\%$ près. La constante de temps typique de mise à l'équilibre de l'atmosphère après une perturbation est d'environ trente minutes.

2.2.4 Protocole expérimental

Dans ces expériences, comme dans toutes les expériences concernant la physique des milieux granulaires, la description du protocole expérimental est importante car nous avons observé que le vieillissement dépend d'un certain nombre de détails. Ceci va nous permettre aussi d'introduire les notations utilisées par la suite.

1. Les billes tamisées sont introduites dans l'enceinte. Il faut alors les laisser en rotation lente (environ 1 tour par minute) pendant plusieurs heures (au minimum 48 heures) pour obtenir l'uniformisation en température et en humidité dans le tambour ainsi qu'à l'intérieur du tas.
2. On arrête le brassage et on repère l'angle de repos du tas. On amène le tas à un *angle de référence* θ_{ref} choisi légèrement supérieur à l'angle de repos.
3. On laisse le tas «vieillir» à l'angle de référence, c'est-à-dire qu'on le laisse dans cette position pendant un *temps de vieillissement* noté t_w . Dans nos expériences t_w varie entre quelques secondes et trois jours. Il est impossible de faire des expériences à moins de 15 secondes, qui est le temps qu'il faut pour placer la surface du tas à l'angle de référence puis mesurer l'angle d'avalanche. Au delà de quelques jours, le «bruit» sur les résultats expérimentaux devient trop important. Nous pensons que cela est dû au problème des vibrations ambiantes qui finissent par interférer avec le processus de vieillissement.
4. On reprend la rotation dans le même sens, à très faible vitesse, jusqu'à l'avalanche et on mesure θ l'angle d'avalanche.
5. On brasse enfin le tas en le faisant tourner assez vite (environ 1 tour par seconde) pendant quelques secondes avant de reprendre à l'étape 3. Cette phase correspond à la phase d'oubli de l'histoire du tas. Les points sont pris dans un ordre aléatoire en ce qui concerne t_w . Le résultat ne dépend pas des expériences de vieillissement précédentes, ce qui prouve l'efficacité de ce brassage.

La mesure de l'angle d'avalanche θ est obtenue à partir d'un enregistrement vidéo du milieu granulaire dans le cylindre. La mesure se fait directement à l'écran ou par l'intermédiaire d'un logiciel d'acquisition vidéo et d'une carte d'acquisition. Il est à noter qu'on n'améliorerait peu la précision de la mesure en digitalisant l'image avec un seuillage et un repérage de la zone de séparation. En effet, l'erreur est d'avantage due au fait que la surface du sable ne forme pas un plan (et donc pas une droite sur l'écran) plutôt qu'à l'erreur commise en mesurant simplement l'angle avec un rapporteur ou qu'à l'erreur venant du fait que la

ligne de plus grande pente de la surface n'est pas forcément perpendiculaire à l'axe du cylindre. Dans ces conditions, on peut estimer l'erreur de lecture à $\pm 1,5^\circ$.

2.2.5 Choix du rapport d'aspect du cylindre

Le rapport d'aspect du cylindre est important. Nous avons effectué des expériences avec deux cylindres. Le premier cylindre est un cylindre de 10 cm de diamètre et de 10 cm de long. Nous appellerons ce cylindre le cylindre «long». Le deuxième cylindre est un cylindre de 1,3 cm de long et de 10 cm de diamètre. C'est le cylindre «court».

Une première observation expérimentale de l'influence de la longueur du cylindre est que, lors du brassage à grande vitesse, dans un cylindre long, la surface libre des billes n'est pas plane car il apparaît des ondulations. La conséquence est qu'il existe un flux de billes du bord vers le centre dans la phase de brassage.

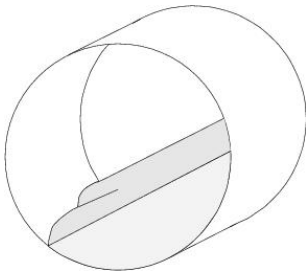


FIG. 2.7 – Motif transversal à la surface des billes du tas de billes de verre dans un cylindre long.

Nous avons souhaité choisir le cylindre qui permet d'obtenir une dispersion sur les mesures la plus faible possible. On reproduit sur les figures 2.8 les histogrammes des mesures d'angle d'avalanche de l'échantillon I obtenues pour les cylindres court et long en présence d'air humide avec une humidité relative de 43%, une température d'enceinte de 29°C et un angle de référence $\theta_{ref} = 28^\circ$. Les histogrammes sont obtenus à partir d'une quarantaine de cycles vieillissement-avalanche-brassage. Les expériences ont été faites pour deux temps d'attente différents $t_w = 30\text{ s}$ et $t_w = 60\text{ s}$. La dispersion des mesures est importante

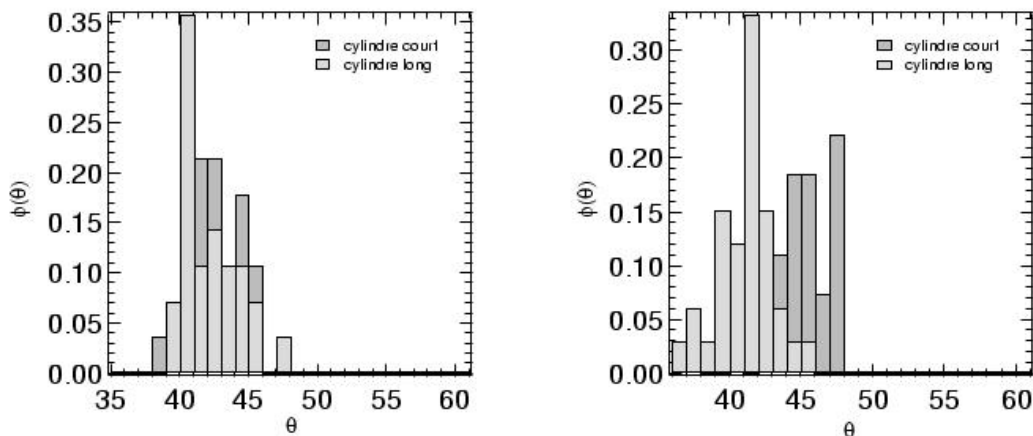


FIG. 2.8 – Histogramme des mesures d'angle de première avalanche pour un cylindre «court» et «long». (a) Pour un temps de vieillissement de 30 s. (b) Pour un temps de vieillissement de 1 min.

sur ces expériences et il ne semble pas qu'un cylindre court améliore la situation. Les fluctuations sont intrinsèques et non pas liées aux conditions aux limites. Néanmoins on observe très nettement sur cette série d'expériences que l'angle d'avalanche moyen pour un temps de vieillissement donné est plus important pour le cylindre court que pour le cylindre long. C'est un résultat qui a déjà été reporté par Grasselli et Herrman [78]. Pour un temps de vieillissement de une minute, l'angle d'avalanche moyen est de $44,5 \pm 1,5^\circ$ dans le cylindre court et de $41,8 \pm 1,5^\circ$ avec le cylindre long.

Comme le choix d'un cylindre court ne semble pas diminuer de manière importante la dispersion des mesures, nous avons fait toutes les expériences présentées par la suite dans le cylindre «long».

2.3 Dépendance de l'angle d'avalanche en fonction du temps de repos

2.3.1 Mise en évidence du vieillissement humide

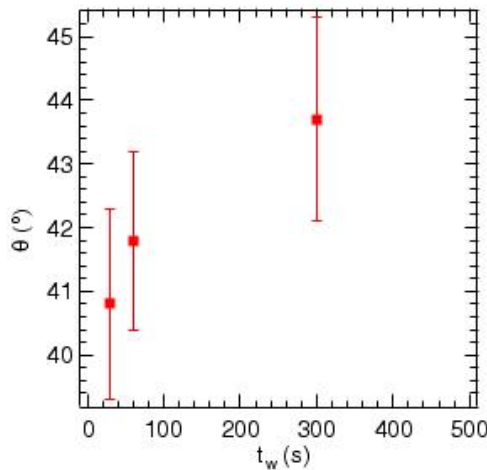


FIG. 2.9 – Histogramme de répartition des mesures d'angle d'avalanche pour trois temps de repos différents.

Nous présentons ci-dessous une expérience effectuée avec un échantillon de type *I*, placé dans le cylindre «long» en présence d'une atmosphère dont l'humidité relative est fixée à 43%. L'angle de référence correspond toujours à la même valeur de $\theta_{ref} = 28^\circ$. Nous avons dans un premier temps étudié l'évolution de l'angle d'avalanche pour trois temps d'attente différents $t_w = 30$ s, 60 s, 300 s en faisant pour chaque durée une statistique sur trente points. La figure 2.9 représente l'évolution de l'angle d'avalanche en fonction du temps d'attente. La barre d'erreur représente l'écart type de la distribution des mesures des angles d'avalanche. La dispersion des mesures est grande mais il y a une augmentation de l'angle d'avalanche moyen avec le temps t_w .

Les temps d'attente à étudier variant de quelques secondes à quelques jours, il est matériellement impossible de pratiquer une étude statistique pour toutes les durées des expériences. Nous avons donc choisi d'accepter une dispersion sur les courbes expérimentales et de ne pas faire de statistique sur des expériences sachant que des points doivent être pris avec des temps d'attente de 24h ou 48h.

La figure 2.10 représente l'évolution de la tangente de l'angle d'avalanche qui est la grandeur reliée au coefficient de frottement dans le matériau granulaire en fonction du logarithme du temps d'attente pour des billes de l'échantillon *I* placées dans une enceinte à 43% d'humidité. L'angle de référence est $\theta_{ref} = 28^\circ$.

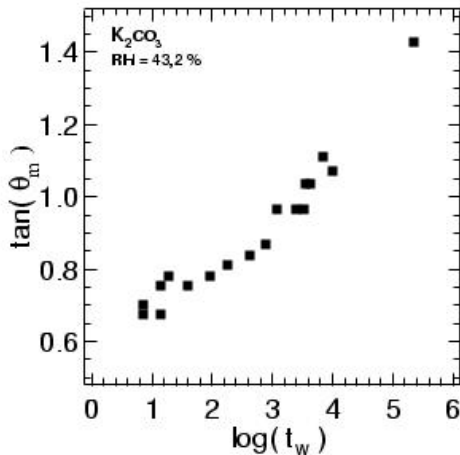


FIG. 2.10 – Évolution de la tangente de l'angle d'avalanche en fonction du logarithme décimal du temps de vieillissement. Échantillon de billes de 200 – 250 μm , $T = 29^\circ\text{C}$, $RH = 43\%$

Cette courbe montre une évolution lente de l'angle d'avalanche sur 5 décades en temps. Les temps d'attente s'échelonnent entre 20 secondes et 24 heures. On a donc bien un «vieillissement» au sens classique de la physique.

Sur la figure 2.10 on observe ainsi que la variation de $\tan \theta$ avec $\log t_w$ a tendance à se redresser aux plus grandes valeurs de $\tan \theta$, c'est à dire lorsque θ devient de l'ordre de l'unité. Cet effet est systématique et provient du fait que la tangente de l'angle d'avalanche diverge lorsque $\theta = \pi/2$, alors qu'il est physiquement possible dans un système cohésif de se rapprocher et même d'atteindre la verticale pour la surface libre du matériau granulaire. Pour les humidités les plus importantes, nous avons observé qu'il est même possible de dépasser la position où la surface du tas est verticale, et d'obtenir un tas «collé au plafond» du cylindre, c'est à dire correspondant à un angle $\theta = \pi$, sans avalanche!!!

Ceci rend nécessaire de prendre en compte explicitement les forces de cohésion dans l'analyse de l'angle d'avalanche du matériau granulaire avec les temps d'attente t_w . En effet, le fait d'assimiler la tangente de l'angle d'avalanche avec le coefficient de friction comme le propose l'analyse de Coulomb, revient à ne prendre en compte que les forces de gravité pour estimer les forces contraintes normales à la surface du tas. Or, le fait que l'angle d'avalanche puisse dépasser la verticale, montre que les forces de cohésion peuvent devenir importantes, c'est à dire être du même ordre de grandeur que les forces de gravité. Il est donc important de préciser quel est le rôle des forces de cohésion dans l'angle d'avalanche du tas.

2.3.2 Angle d'avalanche d'un matériau granulaire en présence d'une force de cohésion

Le problème de la stabilité de l'angle d'avalanche en présence d'une force de cohésion est un problème classique de mécanique des sols. On peut simplement reprendre l'argument de stabilité d'un empilement granulaire exposé au chapitre précédent. En mécanique des sols, le critère de glissement de Coulomb sur le plan où se produit l'avalanche, en présence d'une force de cohésion, est remplacé par la condition sur le plan de glissement suivante :

$$\tau = \mu_s \sigma + c \quad (2.2)$$

où c est la contrainte normale supplémentaire due à une force d'adhésion, τ la contrainte tangentielle et σ la contrainte normale. Cette manière de prendre en compte la force d'adhésion est contraire à l'interprétation

proposée par Bowden et Tabor de la loi de friction solide. S'il existe une contrainte normale supplémentaire qui plaque les aspérités les unes contre les autres, cette contrainte va contribuer, elle aussi, au même titre que la contrainte extérieure à la déformation plastique des solides ou au rapprochement des contacts élastiques. Nous préférons donc incorporer la force d'adhésion à la contrainte normale extérieure comme proposé par Derjaguin (1934) [43] et par Israelachvili (1994) [99]. Le plan de glissement dans un matériau en présence d'une force de cohésion est donc [17, 114] :

$$\tau > \mu_s(\sigma + \sigma_{adh}) \quad (2.3)$$

Si on refait l'analyse de la stabilité d'une couche comme sur la figure 1.5, avec cette expression de la condition de glissement, l'angle d'avalanche θ devient [83] :

$$\tan \theta = \mu_s \left(1 + \frac{\sigma_{adh}}{\rho g h \cos \theta} \right) \quad (2.4)$$

où h est l'épaisseur de la couche. On retrouve que si $\sigma_{adh} = 0$, l'angle d'avalanche d'un matériau non cohésif est donné son angle de friction interne.

Deux facteurs peuvent alors intervenir dans l'augmentation de cet angle d'avalanche : une évolution lente du coefficient de friction μ_s entre les billes, correspondant à une augmentation de l'aire réelle des contacts entre les solides et due à une relaxation lente de la contrainte $\sigma = H$ régnant dans les aspérités plastifiées sous l'effet du fluage ou bien une augmentation logarithmique lente de la force d'adhésion, dont l'effet physique serait aussi d'augmenter l'aire réelle des contacts mais sans relaxation de ces contacts.

Dans l'hypothèse où ce dernier effet est majoritaire, l'équation 2.4 montre qu'il est préférable de tracer $\tan \theta$ en fonction de $\log(t_w)/\cos \theta$ plutôt qu'en fonction de $\log t_w$. La figure 2.11(a) montre que la variation de $\tan \theta$ avec $\log t_w/\cos \theta$ se rapproche en général davantage d'une variation linéaire :

$$\tan \theta = \tan \theta_0 + \alpha \frac{\log t_w}{\cos \theta} \quad (2.5)$$

correspondant à une évolution logarithmique de la contrainte d'adhésion. La différence entre ces deux tracés

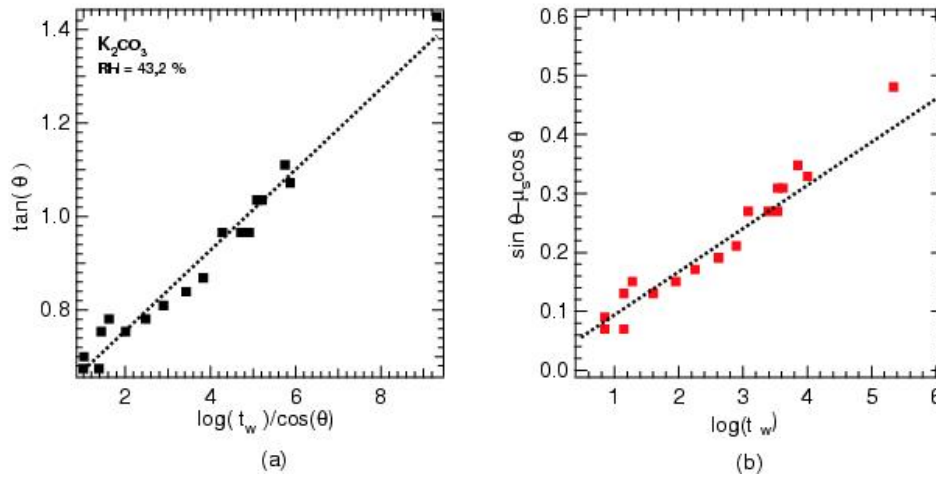


FIG. 2.11 – Évolution de la tangente de l'angle d'avalanche en fonction du temps de vieillissement. Échantillon de billes de 200 – 250 μm , $T = 29^\circ C$, $RH = 43\%$

est d'autant plus importante que θ est grand et est toujours en faveur de la forme 2.5. Dans la suite nous

dépouillerons systématiquement les résultats selon 2.5 et nous caractériserons l'amplitude du vieillissement par le coefficient sans dimension α .

Une analyse plus détaillée pose le problème de l'unité de t_w , c'est à dire du temps de normalisation.

Pour cerner cet effet, nous prenons comme référence une situation où il n'y a pas de vieillissement, c'est à dire des conditions d'atmosphère sèche où l'angle d'avalanche est bien défini et ne varie pas et nous supposons que la tangente de l'angle d'avalanche observée est alors $\tan \theta_0 = \mu_s$ et ne varie pas lorsqu'on passe à une situation où le vieillissement est observé. L'équation 2.5 se réécrit alors :

$$\sin \theta - \mu_s \tan \theta = \alpha \log(t_w) \quad (2.6)$$

La figure 2.11 compare le tracé de $\tan \theta$ en fonction de $\log t_w / \cos \theta$ et celui de $\sin \theta - \mu_s \tan \theta$ en fonction de $\log t_w$. Ces deux tracés sont de qualité équivalente en ce qui concerne une régression linéaire et donnent une même valeur de α à 10% près. Dans la suite le temps de normalisation de t_w sera pris égal à une seconde.

2.4 Paramètres influençant le vieillissement

Il apparaît donc clairement un phénomène de vieillissement de l'angle d'avalanche du matériau granulaire en fonction du temps de repos du tas. Ce premier résultat confirme les résultats obtenus par Bocquet *et al.* sur un autre dispositif. Nous étudions ici l'influence de plusieurs paramètres sur ce vieillissement, de façon à définir les conditions pour lesquelles des résultats reproductifs peuvent être obtenus.

2.4.1 Sens de brassage

Il est connu depuis longtemps que les propriétés de friction d'un matériau granulaire dépendent de sa compacité [21], mais des études récentes ont montré qu'à densité fixée, un système granulaire garde la mémoire de la façon dont il a été préparé. Vanel *et al.* [158] ont étudié le lien qui existe entre la structure d'un empilement granulaire et son état de contrainte interne. Ils ont montré que, pour une même densité, le profil de pression sous un tas de sable n'est pas le même s'il est fabriqué à partir d'un point source ou par pluviation.

Nous nous sommes donc posé la question de savoir si un effet de préparation du tas était visible dans nos expériences de vieillissement. Un des moyens simple de changer les conditions de préparation est de changer le sens de brassage. Nous avons étudié l'effet du sens de rotation pour un échantillon de billes de type *I* à un taux d'humidité fixé de 43% et pour le même angle de référence $\theta_0 = 28^\circ$. On dit que le brassage est dans le même sens que l'avalanche si on tourne dans le même sens pour mélanger et pour produire une avalanche. Dans le cas contraire, on dit que le brassage est en sens inverse de celui de l'avalanche. Pour cet échantillon, on observe un vieillissement de l'angle de stabilité maximale du matériau granulaire mais il n'est pas possible, compte-tenu de la dispersion, de séparer les résultats obtenus avec un sens de brassage ou l'autre.

2.4.2 Angle de référence

Un autre paramètre est rapidement apparu comme important. C'est l'angle de référence θ_{ref} . Sur la figure 2.13, on a tracé l'évolution de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire en fonction du temps de

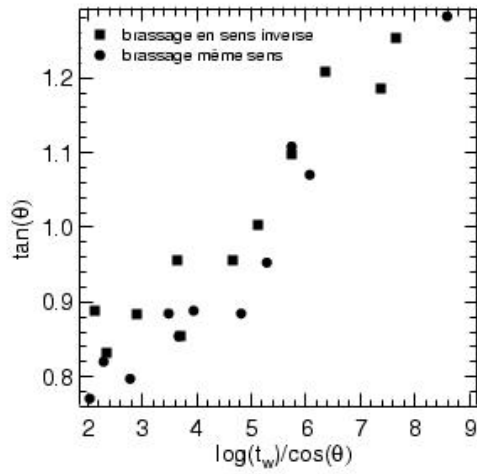


FIG. 2.12 – Vieillissement de l'angle d'avalanche en fonction du sens de brassage. $\theta_{ref} = 28^\circ$.

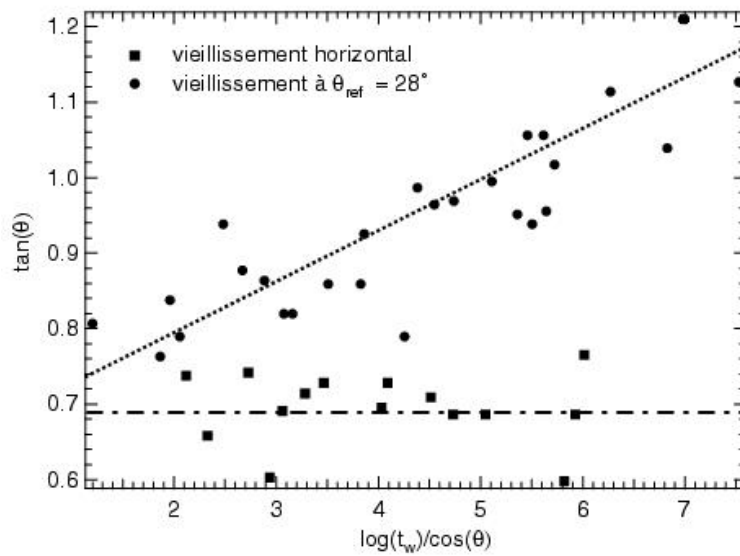


FIG. 2.13 – Vieillissement de l'angle d'avalanche pour $\theta_{ref} = 0^\circ$ et pour $\theta_{ref} = 28^\circ$.

repos du tas pour un même échantillon de billes de verre de type *I*. L'humidité est fixée à 43%. On superpose deux courbes. La première est obtenue pour un angle de vieillissement $\theta_{ref} = 0$, correspondant à un vieillissement du tas de billes à l'horizontale. La deuxième série de points est obtenue pour un vieillissement à un angle de référence $\theta_{ref} = 28^\circ$, voisin de l'angle de repos.

Un fait remarquable que l'on observe sur cette figure est que si on laisse le tas de billes vieillir à l'horizontale, plutôt qu'avec un angle de référence proche de son angle de repos, on n'observe plus de différence significative de la mesure de l'angle d'avalanche avec le temps de vieillissement. Cet effet est réversible, c'est à dire que si après avoir fait les expériences de vieillissement à l'horizontale, le tas est laissé à vieillir avec l'angle $\theta_{ref} = 28^\circ$, alors on retrouve le vieillissement qui se fait comme avant les expériences de vieillissement à angle nul.

Les travaux de Heslot *et al.* [86] et de Ciliberto et Laroche [30] ont montré, à cet égard, l'importance des mouvements précurseurs au glissement qui accompagnent l'augmentation de la charge tangentielle. En friction solide, ces mouvements précurseurs s'effectuent sur des distances d'une fraction de micromètre jusqu'à quelques micromètres et ont pour effet d'inhiber le vieillissement en modifiant l'histoire des contacts. Dans nos expériences, nous n'avons pas pu mettre en évidence des mouvements précurseurs de cette amplitude. Cependant, compte-tenu notamment que l'«élasticité» globale du matériau est plus faible que celle d'un patin solide, nous pensons que de tels mouvements se produisent assurément au cours du changement d'orientation du tas lorsqu'on l'amène de l'horizontale à l'angle d'avalanche.

2.4.3 «Usure» des billes

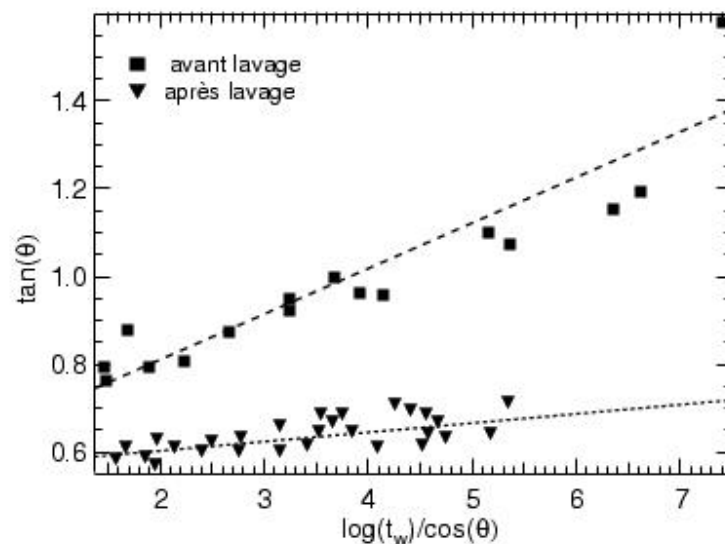


FIG. 2.14 – Courbes de vieillissement obtenues des billes de verre sorties du sac, tamisées, puis usées pendant 160 heures (■). Même expérience après avoir rincé et séché les billes (▼)

Malgré le contrôle de l'angle de référence, nous avons remarqué qu'il pouvait y avoir une différence significative sur la valeur du coefficient de vieillissement α . Nous avons étudié l'effet de l'usure des billes sur la mesure du coefficient de vieillissement α . L'expérience est la suivante. On prélève un échantillon de billes de verre d'un sac de billes. Cet échantillon est tamisé. La taille des billes choisies est prise entre

200 et 250 μm . Cet échantillon est placé dans l'enceinte humide à 43% d'humidité et 29°C. On brasse les billes lentement à environ 1 tour par minute pendant 48 heures. On mesure pendant une semaine le vieillissement par la méthode décrite précédemment. On use ensuite les billes en les faisant tourner à assez grande vitesse (environ 1 tour par seconde), pendant un nombre de tours N_c puis on recommence une série de cycles vieillissement-avalanche. On obtient une nouvelle valeur du coefficient de vieillissement. On peut ainsi tracer le coefficient en fonction du nombre de tours (figure 2.15). On observe une légère augmentation du coefficient de vieillissement avec une saturation pour des grands nombres de tours.

Nous avons récupéré cet échantillon usé et nous l'avons rincé à grande eau (eau du robinet). On observe que l'eau surnageant est trouble, signe que l'eau contient des débris d'usure. Il est connu que le frottement répété verre-verre crée de tels débris d'usure (*wear*) [19]. Le rinçage est répété jusqu'à ce que l'eau de rinçage soit limpide. Le dernier rinçage est fait à l'eau distillée. Les billes sont ensuite séchées à l'étuve, puis tamisées à nouveau pour supprimer les quelques amas de cémentation présents. Cet échantillon est replacé dans l'enceinte, on procède ensuite à une homogénéisation à faible vitesse pendant 48 heures et on recommence une mesure de vieillissement. La figure 2.14 montre une courbe de vieillissement avant et après lavage. Après le lavage, on n'observe quasiment plus de vieillissement de l'angle d'avalanche avec le

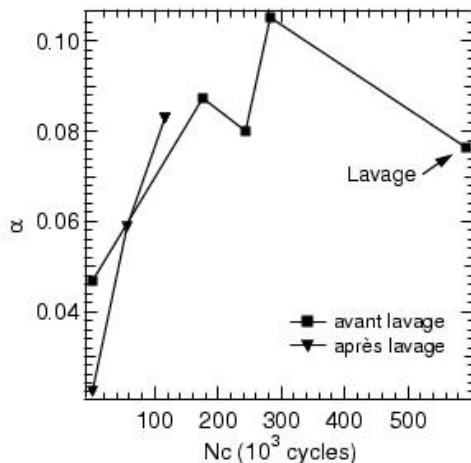


FIG. 2.15 – Évolution du coefficient de vieillissement α en fonction de l'usure des billes avant (■) et après un lavage (▼).

temps de repos du tas. Dans cet état, on a enlevé les particules de diamètre inférieur à quelques microns. Cet échantillon est alors usé, à nouveau, et on reporte sur la figure 2.15 l'évolution de l'angle d'avalanche en fonction du temps d'usure pour cet échantillon rincé. On mesure une augmentation progressive du coefficient de vieillissement en fonction du temps d'usure jusqu'à ce que le coefficient de vieillissement atteigne le coefficient de vieillissement avant la phase de lavage.

L'opération de lavage supprime les particules de très petites tailles, ce qui change la surface spécifique du matériau, et peut modifier la géométrie ou les propriétés des contacts. L'interprétation d'un tel résultat est délicate. Néanmoins, nous avons montré que la mesure expérimentale du vieillissement est très influencée par la préparation du matériau. Déterminer ces paramètres est donc une étape cruciale de l'étude du vieillissement et est un point de passage obligé pour obtenir des résultats reproductibles.

2.4.4 Influence de l'humidité sur le vieillissement

Après avoir fixé les paramètres dont dépend le vieillissement de l'angle d'avalanche pour un granulaire humide, il est possible d'étudier l'effet de l'humidité sur le vieillissement et d'obtenir des résultats reproductibles. Nous avons étudié un échantillon de billes de verre de type *II*. Ces billes sont sorties du sac, et brassées à grande vitesse pendant 4 jours afin d'atteindre un état d'usure stationnaire dans une atmosphère humide. On effectue une série de mesure dans l'air sec et à différentes humidités relatives $RH = 22\%$, $RH = 33\%$, $RH = 43\%$ et $RH = 57\%$ afin de déterminer le coefficient de vieillissement en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère. La figure 2.16 représente l'évolution de l'angle d'avalanche pour trois

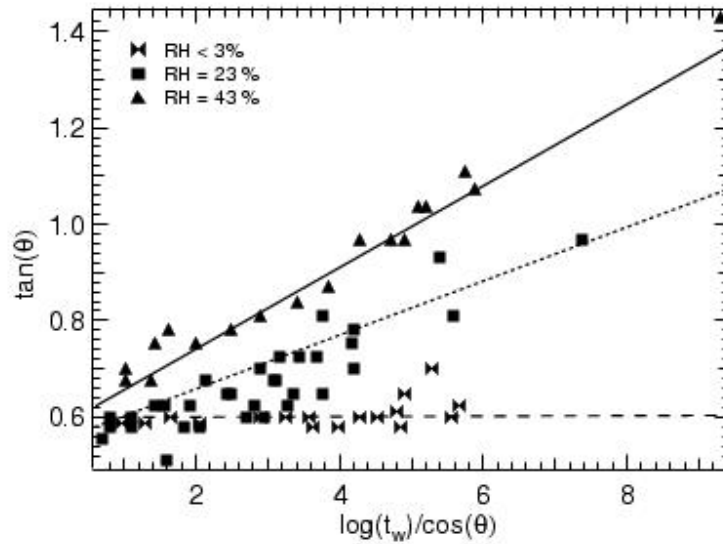


FIG. 2.16 – Courbes de vieillissement obtenues pour $\theta_{ref} = 20^\circ$, $T = 25^\circ\text{C}$. Échantillon de billes de verre de type *II*.

humidités différentes.

Le premier résultat important est qu'aucune évolution de l'angle d'avalanche avec le temps d'attente n'est observée en présence d'air sec. Ce résultat est comparable au résultat de Dieterich [48] sur le vieillissement de la friction solide sur des silicates en présence d'air sec. Contrairement à Dieterich, nous observons un angle d'avalanche, donc un coefficient de friction effectif plus faible en présence d'air sec qu'en présence d'air humide.

On observe aussi une augmentation du coefficient de vieillissement α en fonction du taux d'humidité comme cela est résumé sur la figure 2.17. Nous n'avons pas effectué de mesure du vieillissement de l'angle d'avalanche au delà de d'une humidité relative $RH = 0,6$ car le comportement du matériau devient alors très cohésif, interdisant de mesurer proprement un angle d'avalanche. Dans des conditions de grande humidité, il devient difficile de préparer la surface du tas de façon suffisamment plane pour pouvoir estimer avec une assez grande précision l'angle d'avalanche. Le tas peut même prendre en masse pour les fortes humidités.

Des mesures de friction directe comme celles effectuées dans le groupe de Gollub [119] permettraient peut-être d'étudier les humidités plus importantes. Mais, une analyse en terme de friction devient alors délicate car le comportement du matériau devient plus proche d'un comportement de matériau fragile au

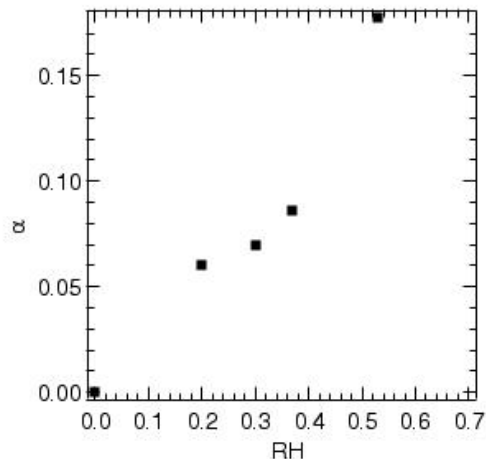


FIG. 2.17 – Évolution du coefficient de vieillissement α en fonction de l'humidité relative $RH = p_{vap}/p_{sat}$.

seuil de la fracture.

Ces résultats concernant l'évolution du coefficient de l'angle d'avalanche en présence d'air humide sont en bon accord avec les résultats obtenus par Bocquet *et al.*, qui observent comme nous à la fois un vieillissement de l'angle d'avalanche en présence de l'humidité et une augmentation du coefficient de vieillissement α avec l'humidité. Ils observent aussi l'absence de vieillissement en présence d'air sec et la difficulté de mesurer avec précision un angle d'avalanche pour des humidités élevées.

Fraysse *et al.* [65] ont eux aussi étudié l'évolution de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire en présence d'humidité. Ils observent une augmentation de l'angle d'avalanche avec l'humidité mais pas de vieillissement de l'angle d'avalanche. La différence essentielle entre leurs expériences et les expériences décrites ici est que l'humidité est fixée en imposant la pression en vapeur d'eau dans une atmosphère sans vapeur inerte. La vapeur avec laquelle le milieu granulaire est en contact est exclusivement composée d'eau. Ceci fait que la pression totale dans leur cylindre est plus faible (typiquement une dizaine de millibars). Une autre différence qui nous semble importante au regard des résultats présentés ci-dessus est que les billes utilisées sont des billes lavées puis séchées et très peu usées.

2.4.5 Expériences avec de la vapeur d'éthanol

L'interprétation classique du vieillissement du coefficient de friction solide étant généralement reliée à l'effet de l'eau sur le fluage des contacts nous avons voulu étudier d'autres solides que les billes de verre et d'autres vapeurs que la vapeur d'eau.

Contrôle d'une pression de vapeur relative en éthanol

Dans un premier temps, j'ai souhaité disposer d'un moyen de contrôle d'une vapeur condensable autre que l'eau, dont les propriétés physicochimiques sont complexes. Il n'existe pas, à notre connaissance, de moyen d'imposer une pression partielle de vapeur organique par une méthode aussi simple que la méthode des solutions salines saturées que nous avons décrite au paragraphe précédent. Nous avons mis au point un dispositif de mesure des courbes $p_{sat}(T)$ pour des solutions en alcool saturées en différents sels ioniques dans la gamme de température comprise entre 10 et 50°C [156].

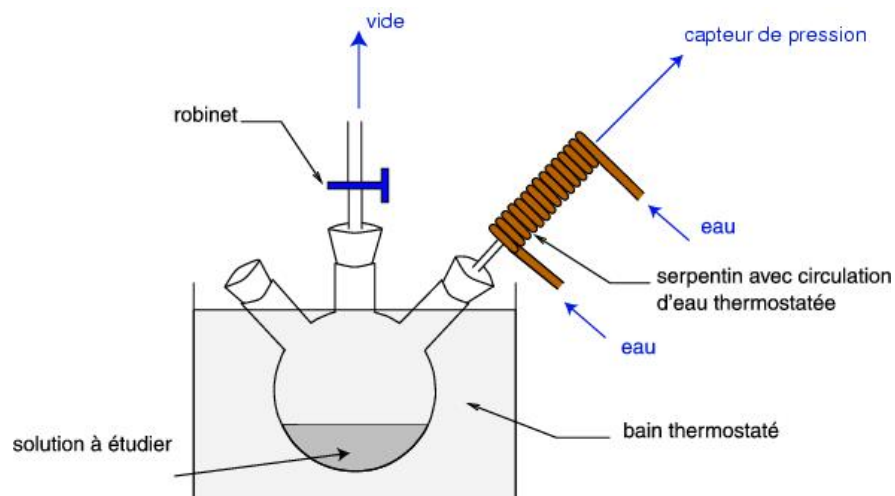


FIG. 2.18 – Schéma du dispositif de contrôle de la pression partielle de vapeur en éthanol.

Le montage expérimental est représenté sur la figure 2.18. Le but de l'expérience est de mesurer la pression du gaz en équilibre avec un liquide à une température donnée. Le liquide est contenu dans un ballon tricol.

Un ballon tricol est rempli initialement du liquide dont on souhaite déterminer la courbe de rosée. Sur les trois embouchures du ballon on trouve respectivement : un capteur de pression Omega permettant de mesurer des pressions absolues dans la gamme 0-2 bars, un tuyau relié à une pompe à vide primaire Varian et un bouchon permettant éventuellement de connecter sur la dernière entrée du ballon une ampoule de liquide ou un thermomètre digital.

La figure 2.19 est une photographie de l'ensemble du dispositif expérimental.

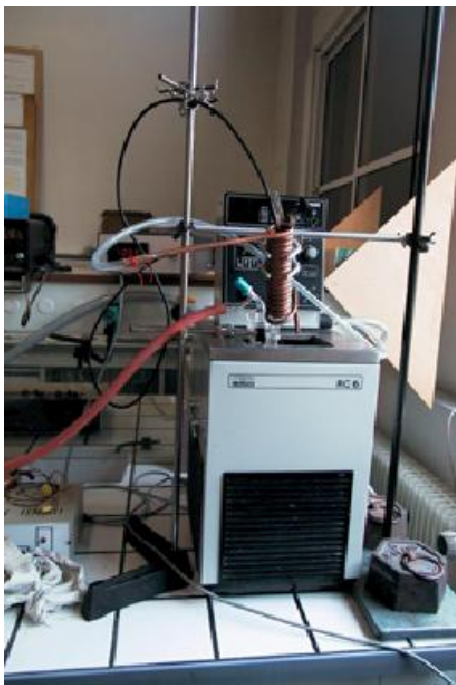


FIG. 2.19 – Photographie du dispositif de contrôle des pressions partielles en éthanol.

Le protocole opératoire de détermination d'une courbe de rosée est assez précis. On commence par pomper quelques minutes pour éliminer l'air contenu dans le ballon au-dessus de la solution saturée. On isole le ballon de la pompe. On attend ensuite une dizaine de minutes l'établissement de l'équilibre de la pression de vapeur dans le ballon afin de la mesurer. On peut alors changer la température et étudier l'évolution de la courbe $p_{sat}(T)$. Obtenir une courbe nécessite environ une demi-journée pour être certain de prendre tous les points à l'équilibre. Ceci souligne l'importance de la bonne étanchéité du montage.

Pour chaque série de mesures, on effectue une montée et une descente en température. En suivant l'évolution de la pression de vapeur vers sa valeur d'équilibre, il est apparu que l'équilibre de la pression était toujours atteint au bout de 20 à 30 minutes. Pour obtenir des résultats reproductibles d'une expérience à l'autre, il est nécessaire d'étuver les sels pour qu'ils ne se déshydratent pas dans l'éthanol lorsqu'une mesure est effectuée.

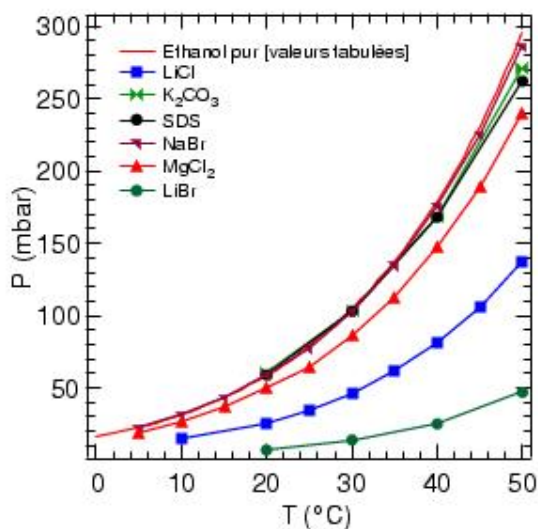


FIG. 2.20 – Pression de vapeur p_{vap} en équilibre avec une solution.

Afin de tester le montage, nous avons mesuré les pressions de vapeur saturante de l'eau, du méthanol et de l'éthanol purs, qui sont tabulées [131]. Les résultats des mesures des courbes de rosée correspondant bien aux données de la littérature, nous avons pu faire une étude assez systématique de l'effet de sels sur la courbe de rosée de l'éthanol. L'idée de départ est la suivante : l'éthanol étant un liquide assez polaire, il est susceptible de dissoudre des sels ioniques qui peuvent modifier son potentiel chimique en phase liquide et donc aussi modifier son potentiel chimique en phase vapeur, c'est à dire sa pression partielle (dans l'approximation des gaz parfaits). Nous avons pu tester l'effet de l'ajout de sel sur les courbes de rosée. A nouveau, et pour ne pas être gêné par des dérives de titre des solutions, les solutions étudiées sont des solutions saturées.

L'éthanol étant un liquide beaucoup moins polaire que l'eau (pour l'éthanol, la solubilité des sels utilisés habituellement avec l'eau est beaucoup moins bonne), les effets sur la courbe de rosée sont plus faibles.

Certains sels n'ont pas semblé avoir d'influence significative sur la courbe de rosée. Ainsi, aucun effet mesurable sur la courbe $p_{vap}(T)$ n'a été mesuré avec : le sodium dodécyl sulfate (SDS), l'éthanoate de potassium (KC₂O₃), le bromure de sodium (NaBr).

Trois sels ont donné des résultats intéressants, c'est-à-dire une pression de vapeur en équilibre avec le liquide saturé sensiblement inférieure à la pression de vapeur saturante à la même température. Le dichlo-

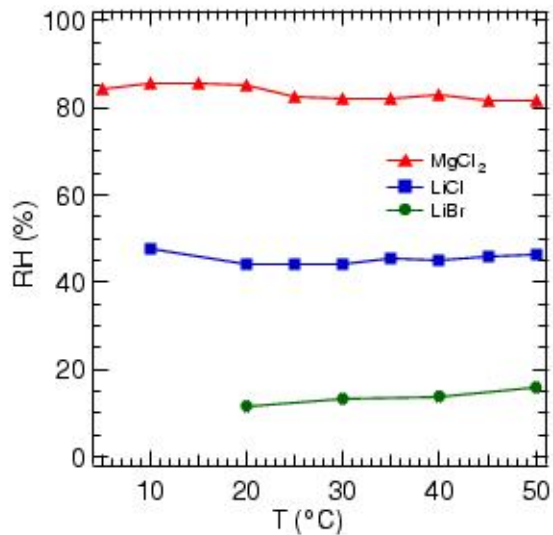


FIG. 2.21 – p_{vap}/p_{sat} mesurée en fonction de la température pour des solutions salines saturées d'éthanol pour différents sels.

Le chlorure de magnésium a donné un rapport p_{vap}/p_{sat} de l'ordre de 90 %. Le chlorure de lithium a donné un rapport p_{vap}/p_{sat} de l'ordre de 45 %. Le bromure de lithium a donné un rapport p_{vap}/p_{sat} de l'ordre de 15 %. Nous avons reporté sur la figure 2.21 l'évolution de l'humidité relative en fonction de la température mesurée pour ces trois sels. Comme pour les solutions aqueuses saturées, l'influence de la température est grande sur la valeur des pressions partielles mais faible sur l'«humidité relative» p_{vap}/p_{sat} .

En somme, on peut dire que l'effet des sels inorganiques sur le rapport p_{vap}/p_{sat} n'est pas aussi sensible dans l'alcool que dans l'eau, mais nous avons tout de même mis au point une technique permettant de contrôler une pression partielle en éthanol, ainsi qu'un dispositif expérimental pour étendre cette étude à d'autres liquides si le besoin s'en faisait ressentir dans l'avenir.

Vieillessement de l'angle de première avalanche en présence de vapeur d'éthanol

Des premières expériences ont été faites en présence de vapeur d'éthanol. Une enceinte spéciale a été construite pour réaliser ces expériences. Cette enceinte est une enceinte cylindrique de 80 cm de diamètre, 30 cm de haut en verre. Les deux faces du cylindre sont fermées par des plaques de duralumin. L'étanchéité est assurée par des joints plats sur les rebords du cylindre. L'étanchéité de cette enceinte a été testée. Il est possible de maintenir cette enceinte sous 10 mbar de pression pendant une nuit. Un schéma de cette enceinte est représenté sur la figure 2.22.

Les expériences ont été faites avec une solution d'éthanol absolu saturée en chlorure de magnésium. D'après les courbes d'étalonnage obtenues au paragraphe précédent, ces expériences correspondent donc à $p_{vap}/p_{sat} = 84\%$. Pour ces expériences, la température n'a pu être stabilisée pour des raisons de sécurité. Nous ne voulions pas placer un élément chauffant à proximité d'un grand réservoir de vapeur d'éthanol. De plus une poudre très fine est susceptible de se charger électriquement et peut donc provoquer des étincelles.

Une première série d'expériences a été réalisée avec des billes d'un échantillon dont les diamètres étaient compris entre 200 et 250 μm . Nous n'avons pas observé de vieillissement de l'angle de première avalanche avec cet échantillon. La principale différence entre l'éthanol et l'eau, du point de vue des forces capillaires, est la grande valeur de la tension de surface de l'eau par rapport à l'éthanol. Nous avons alors

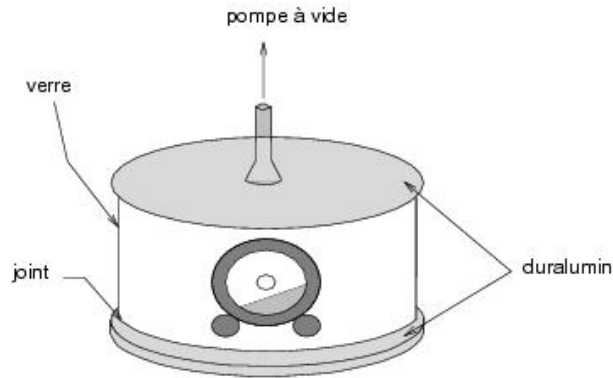


FIG. 2.22 – Enceinte construite pour les expériences en présence de vapeurs organiques.

changé la taille des billes et étudié l'influence de la vapeur d'éthanol, à la même pression, sur un échantillon de billes de verre de $0 - 50 \mu\text{m}$.

Les expériences avec des billes de cette taille sont réputées pour être difficiles. En effet, il faut régulièrement utiliser un arc électrique pour décharger les charges accumulées par les billes. De plus, dans cette gamme de diamètres, l'échantillon est très polydisperse. Enfin, lorsque l'avalanche se produit, il est difficile de justifier les arguments de stabilité en terme de frottement, tout se passe plutôt comme une fracture. Néanmoins, nous avons tracé l'évolution de la tangente de l'angle où se produit cette fracture en fonction du logarithme du temps de vieillissement divisé par le cosinus de l'angle d'avalanche. On observe une très grande dispersion des points expérimentaux, liée à la difficulté de définir nettement l'angle d'avalanche dans ce cas. L'angle de référence a été choisi égal à 25° . Il y a néanmoins, dans ce cas, une augmentation de l'angle d'avalanche avec le temps d'attente.

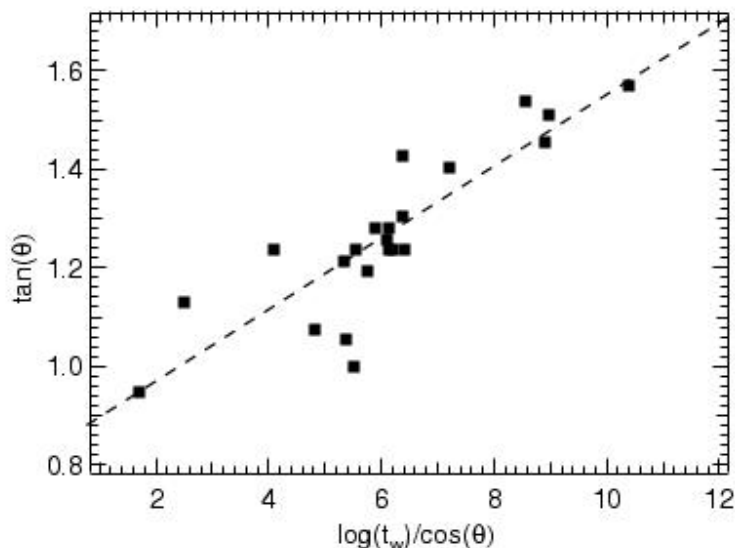


FIG. 2.23 – Vieillissement de l'angle d'avalanche pour un échantillon de billes de verre de $0 - 50 \mu\text{m}$ en présence d'éthanol à $p_{vap}/p_{sat} = 84\%$.

Il semblerait donc que le phénomène de vieillissement en présence d'une vapeur condensable ne soit pas seulement une propriété inhérente à la vapeur d'eau.

2.4.6 Autres billes

Nous avons fait quelques expériences en changeant la nature du milieu granulaire.

Poudre d'acier inoxydable

Dans un premier temps, nous avons utilisé de la poudre d'acier inoxydable de taille maximale 150 micromètres achetée chez Goodfellow. Cette poudre est annoncée comme nocive et explosive par le vendeur. Néanmoins, nous avons placé cette poudre en présence d'une atmosphère humide stabilisée par une solution saturée de bromure de sodium. Ces expériences ont donc été faites à $T = 30^{\circ}\text{C}$ et à une humidité relative de 56%.

La première évidence expérimentale est que l'angle d'avalanche d'un tel matériau est beaucoup plus grand que l'angle d'avalanche des billes de verre précédemment utilisées. La première conséquence est qu'avec cette poudre, les avalanches ne se produisent plus sur la surface du tas mais qu'on observe un glissement de l'ensemble du tas au delà d'un angle seuil. Nous avons donc recouvert la surface intérieure du cylindre par du papier abrasif afin de limiter cet effet. Après cette transformation du cylindre, on n'a plus observé de glissement en bloc du tas.

L'angle de référence a été choisi égal à 38° . Le résultat de cette expérience est reporté sur la figure 2.24. Nous n'avons pas observé de vieillissement de l'angle d'avalanche de la poudre d'acier en présence d'une

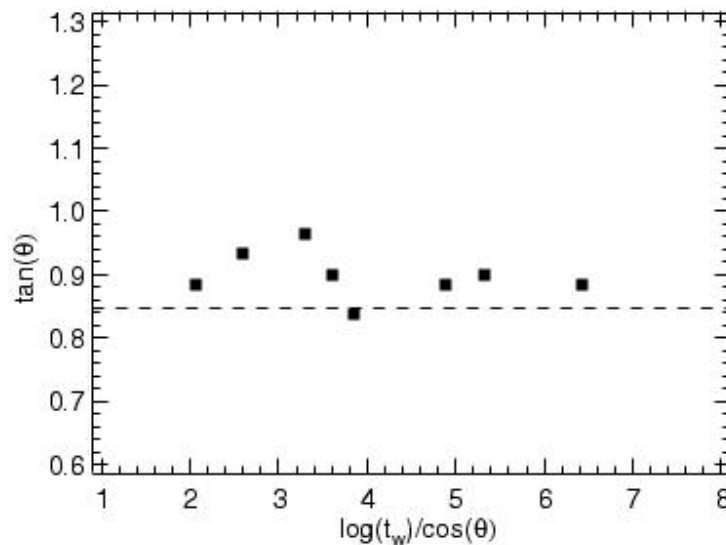


FIG. 2.24 – Angle d'avalanche d'une poudre d'inox en présence d'air humide. $T = 30^{\circ}\text{C}$, $HR = 56\%$ et $\theta_{ref} = 38^{\circ}$.

humidité pourtant assez élevée.

Par ailleurs, nous avons observé, dans ce système un comportement de l'empilement plus fragile qu'avec les billes de verre. Le système se «tasse», et des réarrangements importants se produisent avant qu'il ne s'effondre. Cette fragilité s'est manifestée par plusieurs effondrements «spontanés» suite à des petites vibrations parasites.

Une autre observation importante est que la poudre d'acier inoxydable utilisée ne semble pas être mouillée par l'eau : de densité plus élevée que l'eau, la poudre flotte à la surface de l'eau comme du cacao.

Poudre de verre

Enfin, des expériences ont été réalisées avec du verre pilé dont les morceaux ont des tailles comprises entre 150 et 300 μm .

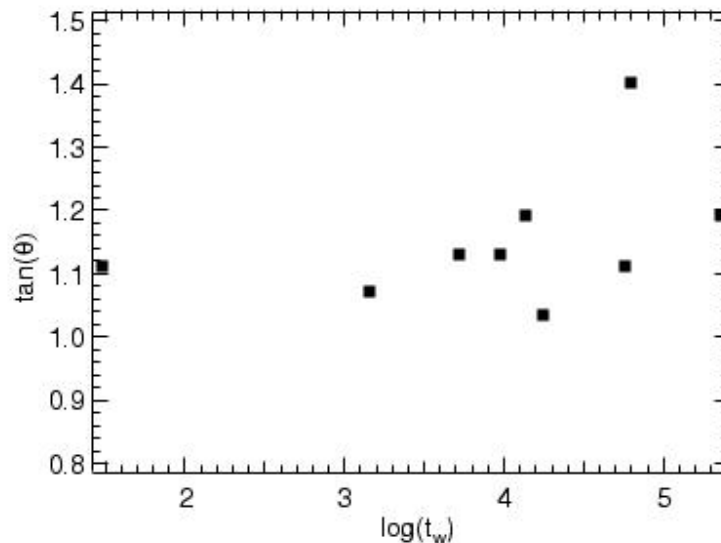


FIG. 2.25 – Angle d'avalanche d'une poudre de verre en présence d'air humide. $T = 30^\circ\text{C}$, $HR = 83.6\%$ et $\theta_{ref} = 40^\circ$.

Nous avons étudié l'évolution de l'angle d'avalanche de ce matériau en fonction du temps de vieillissement en présence d'une atmosphère à 83,6% d'humidité. L'angle de référence a été choisi égal à 33° , ce qui est possible car la rugosité du matériau est importante. Nous n'avons pas observé de vieillissement de l'angle d'avalanche en fonction de l'humidité pour des temps de vieillissement compris entre 30 s et 48 heures. Par contre, nous avons observé très nettement des réarrangements importants à l'intérieur du matériau granulaire avant que l'avalanche, c'est à dire un dévallement en surface n'apparaisse. Ces réarrangements correspondent à des glissements internes sur des distances millimétriques dans le tas, dus à la très grande fragilité de l'empilement des grains rugueux. Ce même type de réarrangements avait déjà été vu précédemment sur la poudre d'inox. Il est clair que des réarrangements à l'intérieur de l'empilement sur des distances supérieures à un micromètre peuvent renouveler les contacts pendant la phase de mesure de l'avalanche, ce qui peut expliquer qu'aucun vieillissement de l'angle d'avalanche ne soit observé en présence d'humidité.

Conclusion

Il n'existe que peu de résultats expérimentaux concernant le comportement mécanique des matériaux granulaires en présence d'humidité. Nous avons montré dans cette étude que, comme le coefficient de friction solide statique, l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire augmente avec le temps de repos de ce tas de sable si le tas est placé en présence d'air humide. Cet effet disparaît en présence d'air sec.

Pour permettre d'obtenir des résultats reproductibles, nous avons montré que l'angle de référence auquel le tas est laissé au repos pendant le temps t_w ainsi que l'état d'usure des billes, sont deux paramètres cruciaux qui déterminent le vieillissement. Dans une mesure de l'angle d'avalanche à partir d'une surface

des billes proche de l'horizontale, il apparaît des glissements à l'intérieur du tas qui sont des précurseurs de l'avalanche. De tels précurseurs renouvellent totalement ou partiellement les contacts, ce qui modifie l'effet du vieillissement. Le temps mesuré n'est plus, si il y a des précurseurs, l'âge des contacts. Ce renouvellement des contacts permet aussi de comprendre l'absence de vieillissement en présence de poudre de verre. Nous avons montré que le vieillissement de l'angle d'avalanche est plus important pour des billes usées et diminue pour des billes lavées. Ceci peut s'interpréter comme l'effet des petites particules qui modifient les contacts en étant des sites de nucléation possibles pour des ponts liquides ou des objets de composition chimique légèrement différente puisque le verre réagit chimiquement avec l'eau. Ces deux paramètres sont très importants si on cherche à comparer une expérience avec une autre.

Enfin, quelques essais ont été faits avec un système autre que le système billes de verre/vapeur d'eau. Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir un vieillissement de l'angle d'avalanche avec des billes de verre et de l'éthanol. L'éthanol ayant une tension de surface plus faible que celle de l'eau, les expériences ont été faites avec des billes plus petites. Avec de l'acier inoxydable, nous n'avons pas observé de vieillissement de l'angle d'avalanche en présence d'humidité. Deux effets peuvent expliquer ce résultat : l'eau ne mouille pas la poudre d'acier inoxydable utilisée et les précurseurs très importants rajeunissent artificiellement le tas au moment de la mesure de l'angle d'avalanche.

Dans le chapitre suivant, nous allons faire une première discussion des résultats.

Chapitre 3

Discussion I

Sommaire

3.1 Condensation capillaire et force d'adhésion	49
3.1.1 La condensation capillaire	49
3.1.2 Force d'adhésion entre sphères lisses induite par condensation capillaire	52
3.2 Forces d'adhésion entre sphères rugueuses	53

La lecture du livre d'Israelachvili [96], montre que l'effet de l'humidité est bien connu sur l'adhésion des poudres, les propriétés sismiques de roches *etc.* L'origine de cet effet est qu'un liquide peut condenser entre deux surfaces très proches l'une de l'autre. C'est la condensation capillaire. Après avoir expliqué le phénomène de condensation capillaire, nous examinerons dans quelle mesure les forces de cohésion capillaire peuvent rendre compte qualitativement des phénomènes de vieillissement de l'angle d'avalanche décrits dans le chapitre suivant.

3.1 Condensation capillaire et force d'adhésion

3.1.1 La condensation capillaire

Soit un système constitué de deux plans parallèles en contact avec un thermostat à la température T et un réservoir de particules. Le potentiel chimique de ces particules est fixé à une valeur $\mu < \mu_{sat}$ où μ_{sat} est le potentiel chimique du système à la coexistence liquide-vapeur. L'état d'équilibre du fluide est donc l'état qui minimise le potentiel thermodynamique du système, c'est à dire le grand potentiel $\Omega \equiv F - pV$.

Les grands potentiels par unité de surface dans le système rempli par de la vapeur ou du liquide comme représenté sur la figure 3.1 sont donc :

$$\Omega_{vap}/A = -p_{vap}H + 2\gamma_{SV} \tag{3.1}$$

$$\Omega_L/A = -p_LH + 2\gamma_{SL} \tag{3.2}$$

où γ_{SV} et γ_{SL} sont respectivement les tensions de surface solide-vapeur et solide-liquide. p_L est la pression d'un liquide au potentiel thermodynamique μ . C'est une pression où le fluide est métastable en volume.

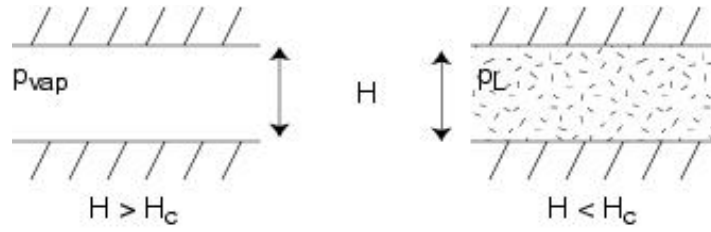


FIG. 3.1 – Distance critique de condensation capillaire

La possibilité de définir une telle pression est associée à la présence de boucles de van der Waals dans les isothermes de Clapeyron [56, 57] comme ceci est représenté sur la figure 3.2.

Il existe donc une condition thermodynamique pour que la phase gaz condense en phase liquide. Cette relation s'écrit :

$$\Omega_L < \Omega_{vap} \quad (3.3)$$

Cette transition étant une compétition entre des termes de surface et des termes de volume, la condition de transition fait apparaître une distance caractéristique H_c qui est la taille de pore en dessous de laquelle le liquide confiné est thermodynamiquement stable (figure 3.1) :

$$H < H_c = 2 \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{p_{vap} - p_L} \quad (3.4)$$

La relation d'Young-Dupré donne la condition d'équilibre d'une ligne triple [102] :

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3.5)$$

On tire donc :

$$H_c = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{p_{vap} - p_L} \quad (3.6)$$

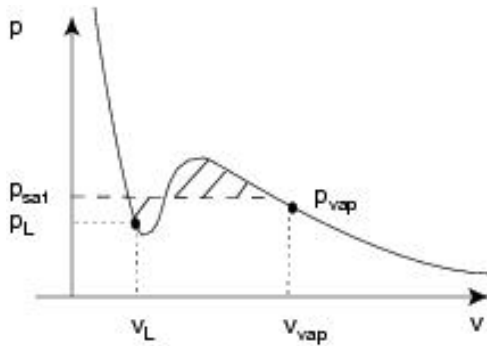


FIG. 3.2 – Boucle de van der Waals dans l'isotherme de Clapeyron d'un fluide.

Il est possible d'obtenir une évaluation de la différence de pression $p_{vap} - p_L$ pour obtenir une expression plus classique de la condition de condensation dans un pore. Dans chacune des phases en présence, l'équation de Gibbs-Duhem à température constante est vérifiée :

$$\begin{aligned} -v_L dp_L + d\mu_L &= 0 \\ -v_{vap} dp_{vap} + d\mu_{vap} &= 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

où v_L et v_{vap} sont respectivement les volumes moléculaires des phases liquide et vapeur. L'intégration de la première relation dans le cas d'un liquide incompressible (v_L constant) donne :

$$p_L - p_{sat} = \frac{1}{v_L}(\mu - \mu_{sat}) = \rho_L \Delta\mu \quad (3.8)$$

où $\Delta\mu = \mu - \mu_{sat} < 0$ est la sous saturation et ρ_L la concentration en molécules du liquide. Si nous assimilons la vapeur à un gaz parfait, on a :

$$v_{vap} = \frac{1}{\rho_{vap}} = \frac{kT}{p_{vap}} \quad (3.9)$$

L'intégration de la deuxième relation donne alors :

$$\mu - \mu_{sat} = \Delta\mu = kT \ln \frac{p_{vap}}{p_{sat}} \quad (3.10)$$

Ce qui donne en faisant l'hypothèse $p_{vap} \simeq p_{sat}$:

$$p_L - p_{vap} = \Delta\rho \Delta\mu \quad (3.11)$$

où $\Delta\rho = \rho_L - \rho_{vap}$ est la différence de concentration en molécules entre les phases liquide et vapeur. La distance critique H_c devient alors :

$$H_c = -2 \frac{\gamma_{LV} \cos \theta}{\Delta\rho \Delta\mu} \quad (3.12)$$

Par la suite, on appellera rayon de Kelvin, la quantité algébrique :

$$r_K \equiv \frac{\gamma_{LV}}{\Delta\rho \Delta\mu} \quad (3.13)$$

Dans le cas limite du mouillage total, c'est à dire quand $\cos \theta = 0$, la distance critique de transition vapeur-liquide dans le pore est égale à deux fois la valeur absolue de du rayon de Kelvin ; dans le cas du mouillage partiel l'équation 3.12 devient :

$$H_c = -2r_K \cos \theta \quad (3.14)$$

On remarque d'après l'équation 3.12 que la condensation capillaire ne se produit que si $\cos \theta > 0$, c'est à dire si la phase condensée mouille le solide. Le cas symétrique où $\Delta\rho \Delta\mu > 0$, c'est à dire $\mu - \mu_{sat} > 0$, appelé évaporation capillaire, se produit, lui, dans le cas de surfaces non mouillantes. La nucléation d'une bulle de vapeur est parfois à l'origine de forces à longue portée entre surfaces hydrophobes observées dans certaines expériences sur les machines à force de surface ([110] et références incluses).

Il est possible de démontrer autrement l'équation 3.12 pour lui donner une interprétation légèrement différente. La condition pour qu'un pont liquide soit à l'équilibre thermodynamique entre deux surfaces est qu'il vérifie simultanément les conditions d'équilibre mécanique 3.15 et physicochimique 3.16.

$$p_L - p_{vap} = \frac{\gamma_{LV}}{r} \quad (3.15)$$

$$\mu_L = \mu \quad (3.16)$$

En intégrant comme précédemment les équations de Gibbs-Duhem, et avec les mêmes approximation [152, 41], on montre que la condition d'équilibre du ménisque est $r = r_K$. Ainsi, un liquide sera en équilibre

avec sa vapeur à une pression $p_{vap} < p_{sat}$ si l'interface possède un rayon de courbure égal au rayon de Kelvin pour cette pression.

L'obtention de l'équation 3.12 fait intervenir plusieurs hypothèses qui sont : la possibilité de traiter la phase gazeuse comme un gaz parfait, l'incompressibilité du liquide, la possibilité de définir une tension de surface dans un tel milieu [151] et la possibilité de considérer la tension superficielle du fluide confiné comme égale à la tension superficielle d'une interface de grande taille.

Ordres de grandeur

La figure 3.3 représente la valeur absolue du rayon de Kelvin calculée dans le cas de l'eau à 25°C pour $\gamma_{LV} = 72,6 \text{ mN.m}^{-1}$ et $v_L = 18 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$. Le résultat important est que l'ordre de grandeur du rayon de Kelvin est nanométrique. Une autre conséquence est que les pressions qui sont associées au rayon de

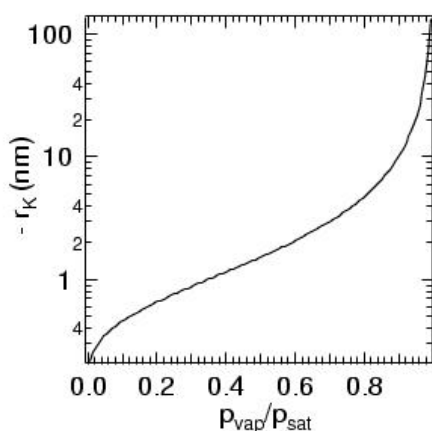


FIG. 3.3 – Valeur absolue du rayon de Kelvin pour l'eau à 298 K obtenue à partir de l'équation 3.12

Kelvin par la relation γ_{LV}/r_K peuvent être très grandes en valeur absolue. Si on considère par exemple un rayon de Kelvin de 2 nm, on obtient une pression de 35 MPa. Il faut remarquer que cette pression est une pression grande devant la pression atmosphérique ce qui conduit à des pressions négatives dans le ménisque mais cette valeur est petite devant la dureté des billes de verre. On ne s'attend pas à ce que la dépression causée par un ménisque puisse provoquer un fluage des contacts.

3.1.2 Force d'adhésion entre sphères lisses induite par condensation capillaire

Ainsi, lorsque deux sphères lisses sont en contact dans une atmosphère de vapeur, un pont liquide se condense au niveau du contact (figure 3.4). Dès que le rayon de Kelvin est de taille suffisante pour qu'on puisse appliquer les lois de la capillarité classique (en pratique une dizaine de tailles moléculaires), la géométrie du pont liquide et la quantité de liquide condensé sont déterminées par le fait que la courbure moyenne du ménisque doit être en tout point égale à l'inverse du rayon de Kelvin.

La force de cohésion entre deux sphères connectées par un pont liquide peut être déterminée par différentes approches. Une première méthode consiste à calculer les forces de pression s'exerçant sur la fraction mouillée des sphères, ainsi que les forces de lignes s'exerçant au niveau de la ligne triple du contact [122, 127]. Une seconde méthode valable lorsque la portée des interactions est très faible devant le rayon

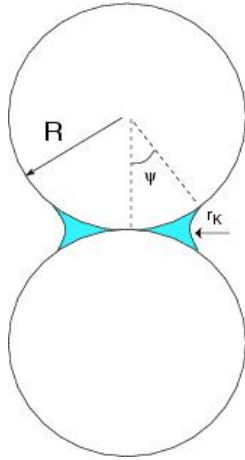


FIG. 3.4 – *Ménisque de condensation capillaire entre deux billes de verre sans rugosité. La taille du ménisque est exagérée.*

de courbure R et lorsque les forces cohésives ne déforment pas le contact de façon importante est d'appliquer l'approximation de Derjaguin démontrée dans le paragraphe 1.2.4. La force d'adhésion est donc proportionnelle au rayon des sphères et à la tension de surface solide-vapeur γ_{SV} . On a donc :

$$F_{adh} = 2\pi R\gamma_{SV} \quad (3.17)$$

soit, en appliquant la relation d'Young :

$$F_{adh} = 2\pi R(\gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL}) \quad (3.18)$$

où γ_{SL} , γ_{LV} sont respectivement les tensions de surface solide-liquide et liquide-vapeur. Le second terme du membre de droite est dû à l'interaction des solides à travers la phase liquide et est généralement négligé à cause de la rugosité des substrats solides. Il est à noter que la méthode directe donne le même résultat à condition que l'angle de remplissage défini sur la figure 3.4 soit très faible devant l'unité, ce qui est le cas pour un ménisque de condensation capillaire.

Compte-tenu de la portée des forces de cohésion tout au plus égale au double du rayon de Kelvin, la vérification de l'équation 3.18 n'a pu être effectuée qu'avec des dispositifs permettant de contrôler les déplacements à l'échelle du nanomètre comme c'est le cas en général pour les mesures de force d'adhésion. Les machines à force de surface (SFA) dont nous parlerons plus en détail dans la partie III, sont les dispositifs expérimentaux mis au point pour ce genre de mesures.

Fisher et Israelachvili (1980) [61, 60] puis Christenson [26] ont étudié la condensation capillaire de cyclohexane sur des surfaces de mica mûscovite lisses à l'échelle moléculaire. Le cyclohexane mouille partiellement le mica. La quantité mesurée dans leurs expériences est la force d'arrachement. Ils ont mesuré la force d'arrachement entre les surfaces pour ces systèmes sans films liquides adsorbés. Ils obtiennent une valeur de la force d'adhésion bien prédite par l'équation 3.18.

3.2 Forces d'adhésion entre sphères rugueuses

L'expression 3.18 donnant la force d'adhésion entre deux surfaces lisses en atmosphère humide présente plusieurs caractéristiques remarquables.

Une première caractéristique remarquable est l'ordre de grandeur important de cette force. Dans le cas d'un milieu granulaire constitué de billes de rayon $R = 100 \mu\text{m}$ et de masse volumique $\rho_b = 2,5 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ en atmosphère d'eau (qui mouille parfaitement le verre), cette force d'adhésion est $2\pi \times 72 \cdot 10^{-3} \times 100 \cdot 10^{-6} = 45 \mu\text{N}$. Elle est très supérieure au poids P de la bille $P = 4\pi \times 2,5 \cdot 10^3 \times (100 \cdot 10^{-6})^3 \times 9,8/3 = 0,1 \mu\text{N}$. Ainsi les seules forces capillaires pourraient idéalement soutenir une colonne de 9 cm de haut !

Une autre caractéristique est que cette force ne dépend pas de l'humidité, ni de la quantité de liquide condensé. Ceci va contre l'évidence expérimentale qui montre qu'une quantité de liquide a en général tendance à accroître la cohésion dans les matériaux granulaires.

Enfin, l'énergie de surface d'un solide dans l'air sec est en général plus élevée que l'énergie de surface γ_{SV} du solide en présence d'humidité, du fait de l'adsorption des molécules d'eau. La force d'adhésion en atmosphère sèche devrait être plus importante qu'en atmosphère humide. Ceci ne va pas non plus dans le sens des observations expérimentales qui montrent que un angle d'avalanche plus important en atmosphère humide qu'en atmosphère sèche.

L'apparente contradiction entre l'équation 3.18 et les observations expérimentales sur des surfaces réelles a été expliquée par Tabor [19] qui a effectué les premières mesures de la force d'adhésion entre des sphères de verre en présence d'humidité. Les mesures montrent clairement une augmentation très importante de la force d'adhésion en fonction de l'humidité pour des humidités supérieures à 80% ; les forces d'adhésion pour des humidités inférieures à cette valeur n'étant pas mesurable dans le dispositif utilisé. Tabor explique que la différence entre la force mesurée expérimentalement et l'expression 3.18 provient de la rugosité des surfaces réelles qui ne sont jamais idéalement lisses. Lorsque le rayon de Kelvin n'est pas suffisamment grand par rapport à la hauteur des aspérités, c'est à dire lorsque l'humidité est faible, des ponts liquides se forment en fait uniquement au niveau des aspérités au contact. Ainsi, l'aire de la surface des sphères réellement immergée dans les ponts n'est qu'une faible fraction de ce qu'elle serait si les surfaces étaient lisses et la force d'adhésion se trouve diminuée dans ce rapport. Lorsque l'humidité augmente, un nombre de plus en plus important d'aspérités se trouve immergé dans un pont liquide et la force d'adhésion augmente d'autant. Lorsque le rayon de Kelvin devient de l'ordre de grandeur de la hauteur typique des aspérités, le liquide envahit tout le contact et la force d'adhésion augmente très rapidement puis sature à la valeur 3.18. La force d'adhésion entre les sphères se comporte donc de façon très différente en fonction de l'humidité selon que le rayon de Kelvin est plus petit ou plus grand que la taille des aspérités. Cette approche a été reprise récemment par Halsey et Levine [83] qui décrivent ces différents régimes de force d'adhésion en fonction de la quantité de liquide dans les aspérités.

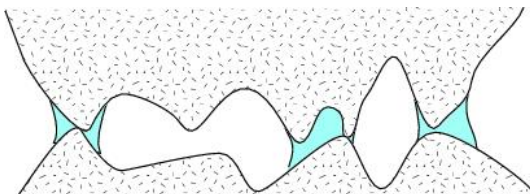


FIG. 3.5 – *Ménisques de condensation capillaire entre surfaces rugueuses.*

Il est intéressant de remarquer ici que cet effet de la rugosité qui est, d'une façon très générale, très important dans les problèmes de friction et d'adhésion permet également de comprendre pourquoi l'angle d'avalanche d'un granulaire humide est plus important que dans l'air sec, alors que l'équation 3.18 prédit au contraire une force d'adhésion plus importante dans l'air sec que dans l'air humide. En fait, l'aire réelle du contact solide-solide entre deux billes est beaucoup plus faible pour une bille rugueuse que pour une bille idéale, et donc la force de cohésion bille/bille dans l'air sec est une fraction faible de la valeur $2\pi\gamma_S R$ où γ_S est la tension de surface du solide sec. L'humidité de l'air a ainsi deux effets qui vont dans un sens inverse l'un de l'autre : d'une part, elle diminue la tension superficielle des surfaces solides du fait de l'adsorption des molécules d'eau, mais d'autre part les ponts liquides qui se condensent dans une géométrie rugueuse tendent à augmenter la force de cohésion. Dans le cas de surfaces non contrôlées, c'est plutôt le second effet qui l'emporte, mais ce n'est pas systématique et, dans un grand nombre de systèmes, la friction en atmosphère sèche est plus importante qu'en atmosphère humide [19, 48].

Dans les expériences de Tabor, la valeur de l'humidité pour laquelle la force d'adhésion augmente rapidement est de 75 – 80%. Nous mettons cette valeur en relation avec les résultats des expériences de N. Fraysse qui montrent une augmentation de l'angle d'avalanche des billes de verre pour des humidités de l'ordre de 75%. Ceci correspond à la situation où les ponts liquides avalent toute la zone de contact entre les billes. Dans nos expériences, les valeurs de l'humidité ne dépassent pas 60%, nous sommes clairement dans un régime où la force de cohésion capillaire n'est pas saturée et dépend de l'humidité.

Une première question qui se pose est de savoir dans quelle mesure l'ordre de grandeur des forces de cohésion capillaire pourrait être suffisant pour induire des variations de l'angle d'avalanche correspondant au vieillissement. Pour une aire mouillée $\Delta\mathcal{A}_m$ égale à une fraction faible de l'aire mouillée calculée quand le liquide envahit toute la rugosité, la force d'adhésion est une fraction de la force d'adhésion calculée à partir de l'équation 3.18. On peut alors calculer $\tan\theta$ avec l'équation 2.4 ramenée à une bille:

$$\mu_{eff} = \tan\theta = \mu_s \left(1 + \frac{F_{adh}}{mg \cos\theta} \right) = \mu_s \left(1 - \frac{\frac{\gamma_{LV}}{r_K} \Delta\mathcal{A}_m}{mg \cos\theta} \right) \quad (3.19)$$

Pour que $\tan\theta$ passe de 0,6 à 1,2, il faut que $\frac{\gamma_{LV}}{r_K} \Delta\mathcal{A}_m / mg \cos\theta$ soit de l'ordre de l'unité. En prenant un rayon de Kelvin de l'ordre de 2 nm, cela correspond à $\Delta\mathcal{A}_m \sim -r_K mg \cos\theta / \gamma_{LV} \sim 2.10^{-9} \times 0,1.10^{-6} \times 0,7/72.10^{-3} = 2.10^{-15} \text{ m}^2$. Nous comparons cette valeur de l'aire mouillée à la valeur de l'aire mouillable \mathcal{A}_0 c'est à dire qui serait totalement immergée dans les ponts liquides si les surfaces étaient totalement lisses. La valeur de \mathcal{A}_0 est $\mathcal{A}_0 = 2\pi R r_K = 1,3.10^{-12} \text{ m}^2$. On a ainsi $\Delta\mathcal{A}_m / \mathcal{A}_0 \sim 0,6\%$. On voit donc qu'une très petite variation de l'aire mouillée par les ponts liquides et donc, de la force de cohésion capillaire, sont susceptibles de modifier le coefficient de friction effectif de frottement.

La question qui se pose alors est de savoir dans quelle mesure les forces de cohésion capillaire peuvent augmenter dans le temps. Dans le modèle du vieillissement par fluage des microcontacts élaboré par Bréchet *et al.* [20], la variation temporelle des forces d'adhésion est liée à l'écoulement du matériau sur lui-même. La question que nous souhaitons aborder est de savoir si en l'absence de fluage, les forces capillaires peuvent évoluer dans le temps. Par ailleurs, l'équation 3.18 qui donne la force d'adhésion dans un pont li-

quide déjà constitué ne comporte pas de dépendance temporelle. Il est relativement peu probable que les flux de matière induits par condensation capillaire soient, à eux seuls, susceptibles de donner des dépendances logarithmiques s'étendant sur des temps aussi longs que 48 heures. Dans la partie suivante, nous aborderons le problème de la cinétique de la condensation de ponts liquides entre des surfaces.

Deuxième partie

Cinétique de la condensation capillaire

Chapitre 1

Phénomènes de métastabilité et hystérésis

Sommaire

Introduction	59
1.1 Métastabilité en machine à force de surface	60
1.1.1 Distance critique de nucléation en présence de forces à longues distances	60
1.1.2 Métastabilité de la phase vapeur en SFA	63
1.2 Adsorption dans les poreux	65
1.2.1 Isothermes expérimentales	65
1.2.2 Disparition de l'hystérésis	66
1.2.3 l'hystérésis	67
Conclusion partielle	68

Introduction

Les matériaux granulaires utilisés au chapitre précédent constituent ce que l'on pourrait appeler un matériaux «milliporeux» puisqu'ils divisent l'espace entre zones vides et zones occupées par les billes de verre. La taille typique de la porosité associée à un empilement régulier de billes de verre de rayon R est donnée par la taille d'une lacune sphérique de l'empilement qui est commensurable avec la taille des billes de verre. La taille des pores des billes de verre s'étend de une à quelques centaines de micromètres.

Si on s'intéresse plutôt à ce qui se passe au niveau des contacts entre billes, on obtient un milieu confiné dont la taille de confinement typique est la taille des rugosités d'une surface de verre. Pour des surfaces standard, la rugosité présente un profil de distribution large mais les rugosités de taille moléculaire sont couramment présentes. C'est le résultat auquel nous sommes arrivés à la fin de la partie précédente.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser plus généralement aux propriétés des fluides très confinés, c'est à dire aux propriétés de fluides occupant des espaces comparables à la portée des interactions moléculaires. Dans un tel système, une large fraction de molécules interstitielles va sentir l'effet des parois. On parle en général d'*adsorbat* pour le milieu confiné et d'*adsorbant* pour le milieu confinant. Dans un tel milieu, le fait que le rapport surface sur volume soit grand, peut conduire à la condensation capillaire dont nous avons donné la définition dans la partie précédente.

La compréhension de la dynamique de cette transition de phase est cruciale et les conséquences dépassent le domaine de la tribologie et de l'adhésion. En effet, les matériaux microporeux et mésoporeux (pores respectivement inférieurs à 2 nm et compris entre 2 et 50 nm) sont d'une grande importance dans les industries chimiques, pétrolières, agroalimentaires. Les ciments et bétons peuvent aussi être considérés comme de tels matériaux. Ces matériaux servent ainsi pour le contrôle des pollutions chimiques, pour la séparation des mélanges, comme catalyseurs ou supports de catalyseurs. Comme la conception de ces procédés est en général largement empirique, une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption sur ces composés présente un grand intérêt.

Dans ce chapitre, nous allons montrer que la condensation capillaire est généralement associée à de l'hystérésis, de la métastabilité et des cinétiques lentes.

1.1 Métastabilité en machine à force de surface

1.1.1 Distance critique de nucléation en présence de forces à longues distances

L'ordre de grandeur typique du rayon de Kelvin pour des valeurs du rapport p_{vap}/p_{sat} de 0,6 à 0,8 montre que les effets de condensation capillaire ne conduisent à une modification de la pression de coexistence liquide-gaz que pour des rayons de courbure extrêmement grandes. À ces échelles, il est souvent nécessaire de prendre en compte les forces à longue portée.

Rappel sur les forces à longue portée

La conséquence importante de la présence de forces à longue portée est que l'énergie de surface d'une interface liquide-vapeur d'une couche de liquide, d'épaisseur e placée sur un substrat solide (figure 1.1) n'est pas simplement la tension de surface γ_{LV} si l'épaisseur du film est comparable à la portée des forces intermoléculaires. L'énergie par unité U_{SLV} du système est égale à :

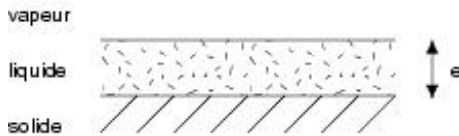


FIG. 1.1 – Interface mouillée par un film moléculaire.

$$U_{SLV}(e) = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \left[\int_e^\infty W_{SL}(z) dz - \int_e^\infty W_{LL}(z) dz \right] = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + P(e) \quad (1.1)$$

où les indices S , L , V signifient respectivement solide, liquide, vapeur. γ_{ij} est la tension interfaciale de l'interface séparant les phases i et j . W_{ij} est la densité volumique d'énergie de la phase i en interaction avec un demi espace infini de la phase j située à la distance z . On retrouve que si toutes les forces moléculaires sont à courte portée, l'énergie de ce film mince est l'énergie des deux interfaces, soit par unité de surface $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$.

Pour obtenir une expression numérique du terme

$$P(e) = - \int_e^\infty [W_{SL}(z) - W_{LL}(z)] dz \quad (1.2)$$

il faut revenir à l'expression de W_{ij} qui est une intégrale sur l'espace du potentiel d'interaction v_{ij} entre les molécules des milieux en présence. Les principales interactions à longue portée à prendre en compte sont les forces d'interaction dipolaires entre molécules non chargées [96]. Ces forces, dites forces de van der Waals entre deux atomes sont souvent appelées forces de dispersion. Si leur origine est quantique et a fait l'objet d'une littérature très abondante qu'il n'y a pas lieu de citer ici (voir [96] et références incluses), on peut retenir néanmoins que le résultat essentiel est la possibilité de mettre l'énergie d'interaction sous la forme :

$$W_{ij}(z) = -\frac{A_{ij}}{6\pi z^3} \quad (1.3)$$

où A_{ij} est la constante de Hamaker. Elle est proportionnelle au produit des polarisabilités $\alpha_i\alpha_j$ et est en général de l'ordre de l'énergie d'agitation thermique d'une molécule. Cette expression est valable pour des distances r inférieures à une longueur d'onde caractéristique $\bar{\lambda}$ qui est en général dans l'ultraviolet au delà de laquelle les effets de propagation deviennent important.

Si on revient à l'expression de l'énergie du film de liquide déposé sur un substrat solide, en présence de ces forces de van der Waals non retardées, on obtient :

$$U_{SLV}(e) = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + \frac{A_{SL} - A_{LL}}{12\pi e^2} \quad (1.4)$$

L'introduction de la constante de Hamaker effective $A_{SLV} = A_{LL} - A_{SL}$ permet de simplifier encore cette expression :

$$U_{SLV}(e) = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \frac{A_{SLV}}{12\pi e^2} \quad (1.5)$$

A_{SLV} est négatif dans le cas du mouillage total [102], c'est-à-dire que si un film est présent sur la surface, il est favorable énergétiquement qu'il soit d'épaisseur infinie.

Enfin, on définit souvent la pression de disjonction, introduite initialement par l'école russe (pour une revue voir [45]), qui caractérise un film mince d'épaisseur e par la pression qu'il faut exercer sur ce film pour le maintenir à l'épaisseur e . On définit a donc la définition suivante :

$$\Pi_d \equiv -\frac{dP}{de} \quad (1.6)$$

Dans le cas des forces de van der Waals, la pression de disjonction s'exprime facilement à partir des constantes de Hamaker :

$$\Pi_d = -\frac{A_{SLV}}{6\pi e^3} \quad (1.7)$$

Distance H_c de condensation avec des forces à longue portée

Historiquement, c'est Derjaguin (1940) [44, 42] le premier qui a proposé de prendre en compte les forces à longue portée dans l'expression de la taille critique de condensation. La modification de la loi de Kelvin dans le cas d'un potentiel attractif entre le liquide et la paroi a été reprise ensuite sous la forme d'un traitement en champ moyen et fonctionnelle de la densité par Evans (1985), puis différemment par Crassous (1994)[35, 34], Christenson (1994)[27], Iwamatsu (1996)[101]. Evans (1985)[56] et Churaev (2000) [29] ont aussi proposé d'étudier le cas d'un potentiel paroi-liquide décroissant très rapidement, par exemple sous la forme d'un potentiel $v_{ij}(r)$ exponentiel.

En présence d'une force extérieure, qui est le potentiel attractif des parois sur le fluide interstitiel, des films liquides se développent sur les murs du pore. Dans ce cas, l'allure typique du profil de densité à

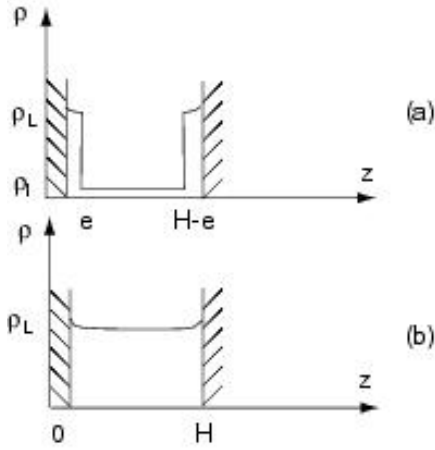


FIG. 1.2 – (a) Schéma du profil de densité ρ d'un gaz faiblement sous saturé entre deux surfaces parallèles avec une distance de séparation entre les parois H . (b) Profils de densité ρ d'un liquide remplissant un pore de largeur H

l'intérieur du pore est représenté sur la figure 1.2. Dans la situation de la figure 1.2(a), le grand potentiel de la phase gaz peut être exprimé comme :

$$\Omega_{vap} = -p_{vap}V_{vap} - p_L V_L + \gamma_{SL}A + \gamma_{LV}A + \Omega_{lp}(H, e) \quad (1.8)$$

où V_{vap} , V_L sont respectivement les volumes occupés par les phases vapeur et solide, A est l'aire des interfaces liquide-gaz et solide-liquide prises égales, p_L est la pression du liquide métastable en volume au potentiel μ_{vap} . Le terme $\Omega_{lp}(H, e)$ est le terme lié à la présence de films en interaction avec les parois et en interaction avec le film en regard. Ce terme s'exprime simplement en fonction des différentes constantes de Hamaker du problème.

$$\Omega_{lp}(H, e) = A \left[-\frac{2A_{SLV}}{12\pi e^2} + \frac{2A_{SLV}}{12\pi(H-e)^2} - \frac{A_{LV L}}{12\pi(H-2e)^2} - \frac{A_{SLS}}{12\pi H^2} \right] \quad (1.9)$$

Les deux premiers termes du membre de droite correspondent aux interactions des films avec le substrat solide, le troisième terme aux interactions film-film et le dernier terme aux interactions entre les surfaces solides. Le grand potentiel de la phase liquide dans la situation de la figure 1.2(b)) s'écrit simplement :

$$\Omega_L = -p_L V_{pore} + \gamma_{SL}A - A \frac{A_{SLS}}{12\pi H^2} \quad (1.10)$$

où V_{pore} est le volume du pore. L'épaisseur d'un film de liquide d'épaisseur ℓ sur les surfaces solides est donnée par :

$$\left(\frac{d\Omega_{vap}}{de} \right)_{e=\ell} = 0 \quad (1.11)$$

La phase vapeur est donc instable thermodynamiquement pour tout pore de taille $H < H_c$ telle que :

$$\Omega_L < \Omega_{vap} \quad (1.12)$$

La résolution complète de ce système d'équation est faite en détail dans [35, 101] mais la plupart des études des phénomènes d'adsorption se limitent à l'étude du cas où l'interaction entre les films est négligeable. Ainsi, dans la suite, nous négligerons les termes $-A_{LV L}/12\pi(H-2e)^2$ comme Evans, Derjaguin et Churaev. Une simple dérivation conduit alors à :

$$\ell = \left(\frac{2A_{SLV}}{12\pi(p_{vap} - p_L)} \right)^{1/3} \quad (1.13)$$

$$p_{vap} - p_L = -\Delta\rho\Delta\mu = \frac{2\gamma_{LV}}{H_c - 3\ell} \quad (1.14)$$

qui peut être réécrit :

$$H_c = -2r_K + 3\ell \quad (1.15)$$

Dans cette expression ℓ est l'épaisseur de la couche adsorbée sur la surface du fait des effets des forces de van der Waals. La comparaison de l'épaisseur prévue par la relation 1.13 a été faite sur des substrats modèles de mica et silicone pour des vapeurs d'eau, cyclohexane, tetrachloromethane, *n*-pentane et octa-methylcyclotetrasiloxane par Beaglehole *et al.* (1992) [12] par ellipsométrie. Le résultat essentiel de cette étude est un bon accord avec les courbes expérimentales dans le cas des liquides non polaires mouillants pour des épaisseurs supérieures à 2,0 nm en dessous de laquelle des effets de structuration, d'hétérogénéités chimiques sont dominants.

L'équation 1.15 signifie que la condensation dans un pore en présence de forces à longue portée est analogue à la condensation dans un pore de taille effective de deux fois le rayon de Kelvin. La taille effective du pore est la taille du pore moins trois épaisseurs de liquide adsorbé.

On remarque que dans le cas d'un potentiel à courte portée, type exponentiel, le terme correctif est uniquement deux fois la taille du pore [56, 29].

1.1.2 Métastabilité de la phase vapeur en SFA

Récemment, Crassous *et al.* [35, 34, 37, 36] ont étudié la condensation capillaire sur une machine de force très raide pour s'affranchir des instabilités mécaniques reportées par les précédents auteurs. Cela leur a permis d'étudier le profil complet de la courbe force-distance pour des surfaces métallisées en présence de vapeurs de *n*-hexane, *n*-heptane. Les interactions entre ces surfaces sont connues pour être bien expliquées à partir de courbes d'interactions de van der Waals non retardées pour des distances pas trop grandes. Les résultats les plus intéressants concernent la condensation capillaire de *n*-heptane entre une sphère de pyrex recouverte d'une couche de platine et un plan de pyrex poli à la flamme. Les expériences sont réalisées à différentes sous-saturations. Initialement, les surfaces sont éloignées et aucune force n'est observée entre ces surfaces. Les surfaces sont rapprochées lentement jusqu'à ce qu'un saut de force brusque, non lié à une instabilité mécanique, apparaisse à une distance H_s . Au retour, rien ne se passe quand on passe à la valeur H_s , la force diminue linéairement avec la distance jusqu'à s'annuler à une distance H_c . On observe donc une grande hystérésis puisque le temps typique d'obtention d'une telle courbe est de plusieurs minutes. Les parties aller et retour sont «stables» au sens où des petits aller-retour peuvent être fait dans la partie retour sans «sauter» sur la partie aller et réciproquement. Un résultat important est que, dans l'approximation de Derjaguin 1.2.4, la force d'interaction divisée par le rayon de courbure moyen des surfaces en regard est l'énergie d'interaction par unité de surface. Ainsi, l'énergie du pont est plus faible que l'énergie des deux films adsorbés sur les surfaces et les films sont, pour $H < H_c$, dans un état métastable qui cesse à $H = H_s$. Pour $H > H_c$, l'énergie du système de films croise l'énergie du ménisque : il n'existe plus de pont liquide possible. Dans leur expérience, Crassous *et al.* ont vérifié que cette distance vérifie :

$$H_c = -2r_K - \frac{3}{2}(e_1 + e_2) \quad (1.16)$$

où e_1 et e_2 sont les épaisseurs des films adsorbés sur les surfaces dissymétriques. Ce résultat est la vérification de la relation de Kelvin modifiée dans le cas de la présence de forces de van der Waals à longue portée

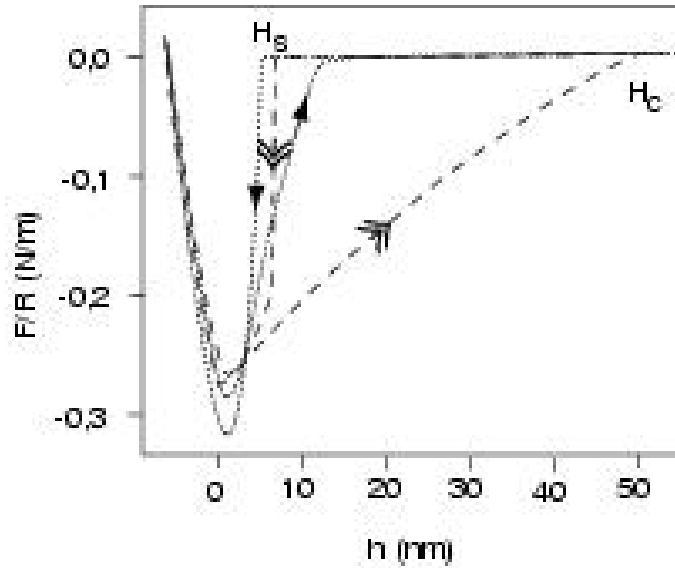


FIG. 1.3 – Variation de la force normalisée par le rayon de la sphère en fonction de la distance de séparation entre une sphère et un plan à deux pressions différentes de *n*-heptane. Les flèches sur les courbes indiquent les directions des mouvements relatifs des surfaces à une vitesse relative de 1 /s. Le nombre de flèches augmente avec la pression de vapeur. L'abscisse H_c de la discontinuité à l'approche entre les surfaces augmente avec la pression partielle en vapeur. Chaque courbe est reproductible.

(équation 1.15) sur des substrats dissymétriques.

Distance d'instabilité des films

Crassous *et al.* [35], Christenson [27] et Iwamatsu [101] ont calculé la valeur de la distance H_s pour laquelle les films adsorbés deviennent instables vis à vis de toute fluctuation. Le principe du calcul est le même dans ces trois publications : étudier l'énergie donnée par 1.8. Le paramètre pertinent est l'excès de grand potentiel par unité de surface $\Omega_{tot} = (\Omega_L - \Omega_{vap}) / A$:

$$\Omega_{tot} = -\Delta\rho\Delta\mu(H - 2e) - \gamma_{LV} + \frac{2A_{SLV}}{12\pi e^2} - \frac{2A_{SLV}}{12\pi(H - e)^2} + \frac{A_{LVL}}{12\pi(H - 2e)^2} \quad (1.17)$$

L'épaisseur des films adsorbés sur les surfaces est donnée par l'équation 1.11. Cette solution disparaît quand $\partial^2\Omega_{tot}/\partial e^2 < 0$. C'est à dire pour :

$$-\frac{A_{SLV}}{2(H - \ell)^4} + \frac{A_{SLV}}{2\ell^4} + \frac{A_{LVL}}{(H - 2\ell)^4} < 0 \quad (1.18)$$

Une résolution numérique approchée donne :

$$H_s = (2 + (2\alpha)^{1/4})\ell \quad (1.19)$$

où $\alpha = A_{LVL}/A_{SLV}$. Crassous [35] et Christenson [27] ont vérifié expérimentalement cette relation. On peut noter que ce résultat avait, en fait, déjà été obtenu par Cole et Saam (1974)[33, 137] dans le cadre de l'étude de l'adsorption de l'hélium sur du Vycor.

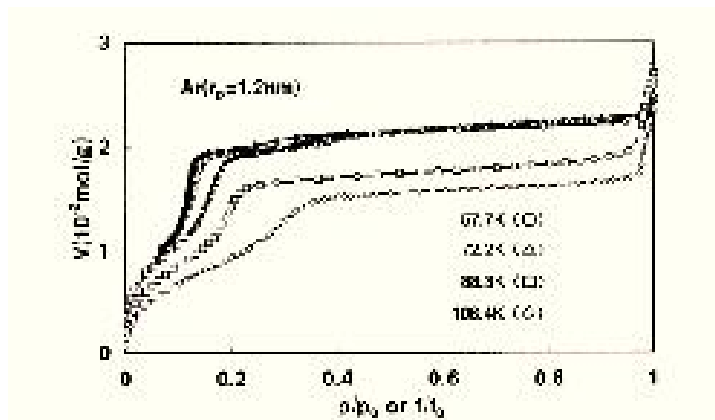


FIG. 1.4 – Isothermes d'adsorption de l'argon dans du MCM-41 avec un rayon de pore $r_p = 2,1$ nm. Les isothermes à 57,7 K et 72,2 K sont tracées en fonction de la pression relative $p/p_0 = p_{vap}/p_{sat}$ alors que les autres sont tracées en fonction de la fugacité relative f_{vap}/f_{sat} . Les points à la désorption sont représentés par des symboles fermés. [118]

1.2 Adsorption dans les poreux

1.2.1 Isothermes expérimentales

Il existe de nombreuses études expérimentales concernant l'adsorption dans les milieux micro et mésoporeux par détermination des isothermes d'adsorption [81]. Le principe de ces mesures est toujours de déterminer la quantité de gaz adsorbé par unité de masse du solide, ou par unité de surface quand l'aire spécifique est bien caractérisée, en fonction du potentiel chimique de la vapeur que l'on fixe en général par la pression partielle ou par la fugacité. La quantité de gaz adsorbée est déterminée soit par gravimétrie, soit par utilisation d'appareils volumétriques à basse pression [111]. Néanmoins, peu d'études concernent la condensation capillaire sur des surfaces bien caractérisées avec une forme de pores et une distribution de taille de pores bien définie. Les matériaux les plus couramment utilisés dans ces études sur systèmes modèles sont le Vycor, le *Controlled Pore Glass* CPG, les aérogels de silice et plus récemment le *Mobil Catalyst Material 41* MCM 41. Le MCM 41 est un aluminosilicate fait de pores cylindriques de diamètre assez uniforme dans la gamme 1,5-10 nm.

Hystérésis La figure 1.4 représente part exemple l'adsorption de d'argon sur du MCM-41 dans la gamme de température 57 K à 110 K obtenue par Morishige *et al.* (1989) [118]. Les formes de ces courbes sont représentatives de ce qu'on trouve dans toutes les expériences.

Il existe une région réversible à basse pression accompagnée d'une augmentation faible de la quantité de liquide adsorbée. Le début de l'isotherme d'adsorption, c'est à dire pour $0 < p_{vat}/p_{sat} < 0.3$, réversible, est en général modélisée par la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (BET, 1938) [23, 2] qui étudie la formation de couches superposées du corps adsorbable sur la surface solide. Dans la littérature, il semble que le traitement de la partie des courbes où $p_{vat}/p_{sat} > 0.3$ soit plus variable. L'équation 1.13 donne par exemple une valeur de la quantité adsorbée. Le modèle classique de Frenkel-Halsey-Hill (FHH) [163] propose une généralisation de l'équation 1.13 au cas d'un potentiel d'interaction solide-liquide en loi de puissance quelconque mais il existe une grande diversité de courbes semi-empiriques [108, 74] parfois

appelées courbes «t» [130].

Il y a ensuite une augmentation brutale de la quantité adsorbée, *irréversible* qui s'accompagne d'une *boucle d'hystérésis*. De telles courbes sont caractéristiques du processus de condensation capillaire dans les milieux poreux. La commission colloïdes et chimie de surface de l'IUPAC [67] (International Union of Pure and Applied Physics) fait une classification des courbes d'hystérésis en six catégories dans laquelle la signature de la condensation capillaire est justement l'hystérésis (figure 1.5).

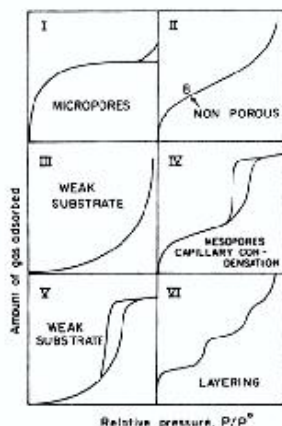


FIG. 1.5 – Classification des isothermes d'adsorptions d'après l'IUPAC [67].

1.2.2 Disparition de l'hystérésis

La pression à laquelle apparaît la condensation de la phase liquide croît avec la température et la boucle d'hystérésis devient plus étroite à grande température et disparaît à une température appelée température critique d'hystérésis T_{ch} . Les expériences font en général aussi apparaître une autre température appelée température critique du pore T_{cp} . Cette deuxième température est définie comme la température à laquelle le saut de l'isotherme d'adsorption disparaît. Les deux températures sont différentes et on mesure que $T_{cp} > T_{ch}$. En utilisant des échantillons de différentes tailles de pore, Morishige et Shikimi [118] (1998) ont récemment montré expérimentalement sur de l'argon, de diazote, de l'éthylène, du dioxyde de carbone et du xénon sur du MCM-41 que T_{ch} et T_{cp} vérifient expérimentalement les relations :

$$(T_{cp} - T_c)/T_c \propto r_p^{-1} \quad (1.20)$$

$$(T_{ch} - T_c)/T_c \propto r_p^{-1} \quad (1.21)$$

où T_c est la température du fluide en volume et r_p le rayon des pores. L'équation 1.20 est en fait en bon accord qualitatif et quantitatif avec l'évolution de la température critique dans un pore calculée à partir d'arguments thermodynamiques sur un pore modèle par Evans *et al.* [57]. L'existence d'une telle température se comprend comme l'existence de la température critique en volume. Quand la température augmente, les effets des forces entre particules diminuent et conduisent à la disparition de la transition entre une phase condensée et une phase diluée. Dans un milieu confiné, les interactions fluide-fluide seront encore réduites et la température critique est abaissée.

Dans leur article Morishige et Shikimi soulignent que la dépendance de T_{ch} avec la température est la même que T_{cp} , ce qui doit signifier que les deux températures sont liées au même phénomène physique.

1.2.3 l'hystérésis

Le problème de l'hystérésis est un problème important dans l'analyse quantitative des résultats précédents. En effet, la question est de savoir quelle est la branche (adsorption ou désorption) à partir de laquelle il est possible de déterminer une taille de pore dans le milieu, et éventuellement une distribution de taille de pore dans le cas de systèmes polydisperses. Actuellement, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) recommande de choisir indifféremment la branche d'adsorption ou de désorption pour calculer une fonction de distribution de taille de pores [130]. On trouve des causes très variées de l'hystérésis dans les isothermes d'adsorption :

- Une première explication possible, due à Zsigmondy [165], est l'hystérésis de l'angle de contact qui conduit à des tailles critiques de pore différentes à l'avancée et à la reculée. L'explication en termes d'hystérésis de l'angle de contact est donc possible mais elle ne permet pas de rendre compte de l'hystérésis observée sur des substrats totalement mouillés par le liquide adsorbé.
- Dans le cas de solides fragiles [4], il a été proposé que les ménisques qui conduisent à des pressions de Laplace importantes puissent déformer plastiquement le milieu poreux, et ce de manière irréversible.
- L'existence de pores en forme de bouteille d'encre [81] est une variante de l'hypothèse de Zsigmondy. Si on imagine un pore cylindrique de rayon r_1 avec un resserrement de taille $r_2 < r_1$, alors on peut imaginer que condensation et désorption se font différemment.
- Le modèle de Mason (1983) [113] prend en compte la connectivité des pores et prédit un retard à l'évaporation dû à l'impossibilité des gros pores, qui désorbent en premier, de se vider dans les petits encore pleins. S'il est sûr que la connectivité des pores doit avoir un rôle dans la modélisation exacte des isothermes de milieux poreux, comme l'ont montré Ball et Evans (1989) [9] sur des simulations numériques en traitant le fluide par la méthode de la fonctionnelle de la densité, ces mêmes simulations numériques montrent aussi que l'hystérésis persiste en présence de pores isolés. C'est avec l'hypothèse de Mason que Morishige et Shikimi interprètent leur résultat et en particulier que la dépendance de la température de disparition de l'hystérésis est la même que celle de T_{cp} vis à vis de la taille du pore. Si cette interprétation permet de comprendre que les deux températures soient liées, elle ne permet pas de comprendre que ces deux températures sont différentes.

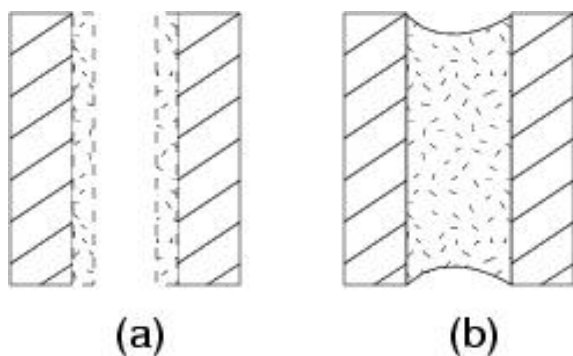


FIG. 1.6 – Hypothèse de Cohan pour l'hystérésis. (a) ménisque cylindrique à l'adsorption. (b) ménisque caténoïdal à la désorption.

- Cohan [62, 32] propose un modèle d'hystérésis à un seul pore. Dans ce modèle, on suppose par exemple que le pore est un cylindre ouvert à ses deux extrémités. Alors, à l'adsorption, un film de liquide est adsorbé sur les parois et a son épaisseur qui croît quand on augmente la pression. Au

retour, un ménisque a été formé et il désorbe en prenant une forme différente joignant les deux cotés du tube (figure 1.6).

Conclusion partielle

En conclusion, cette étude bibliographique nous a montré que métastabilité et hystérésis accompagnent la condensation capillaire. Dans la suite de cette partie, nous allons étudier la cinétique de la condensation capillaire entre deux plans parallèles idéaux qui constituent la manière la plus simple d'aborder le problème de la condensation capillaire du point de vue théorique.

Chapitre 2

Nucléation et cinétique de la condensation capillaire

Sommaire

2.1 Nucléation d'un pont liquide de condensation capillaire	70
2.1.1 Cas partiellement mouillant	70
2.1.2 Cas totalement mouillant	74
2.1.3 Prise en compte de la tension de ligne	76
2.1.4 Forces de van der Waals	77
2.2 Simulations numériques de la condensation capillaire	77
2.2.1 Le système modèle bidimensionnel	77
2.2.2 Simulations numériques	79
Conclusion	86

Contrairement à la transition gaz-liquide en volume, la cinétique de la transition de phase gaz-liquide en milieu confiné n'a pas été un objet d'études malgré l'influence de la cinétique de cette transition sur les isothermes d'adsorption dans les milieux nanoporeux [66].

Ainsi, dans le cas de la transition de phase gaz-liquide en volume, il est couramment observé un retard à la nucléation d'une bulle de gaz. Ce retard conduit à l'apparition de la phase liquide pour une pression de vapeur *supérieure* à la pression de vapeur saturante ($p_{vap} > p_{sat}$). Pour expliquer les retards, on peut étudier la forme de barrière d'énergie libre et identifier un noyau de nucléation critique qui prend, dans le cas de cette transition, la forme d'une goutte sphérique. Nucléer une goutte de liquide nécessite une énergie :

$$\Delta\Omega = 4\pi R^2 \gamma_{LV} - \frac{4\pi}{3} R^3 \Delta\rho \Delta\mu \quad (2.1)$$

L'extrémalisation de l'énergie libre conduit à déterminer le rayon [123, 87, 164] critique de nucléation :

$$R_0 = 2\gamma_{LV} / (p_L - p_{vap}) \quad (2.2)$$

Remarquons que l'équation 2.2 n'est autre que la relation de Kelvin mais pour $p_L - p_{vap} > 0$. Ceci signifie que dans la nucléation en volume la forme critique du noyau de nucléation est une sphère dont la courbure est bien la courbure de Kelvin mais qui est positive dans ce cas. L'équation 2.2 qui revient à faire

un traitement de thermodynamique macroscopique c'est à dire à considérer que l'épaisseur de l'interface est nulle et que le noyau critique de nucléation est homogène n'est pas valable *a priori* au niveau microscopique. Néanmoins, la cinétique de la condensation d'une vapeur sursaturée étant due à la compétition entre un terme de volume et un terme de surface, Frenkel *et al.* (1998) [162] ont montré que le traitement thermodynamique donne une estimation correcte de la barrière d'énergie.

La condensation capillaire étant, elle aussi, une transition de phase du premier ordre, il doit être possible de trouver une expression de la barrière d'énergie. Néanmoins, dans le cas de la condensation capillaire, on s'attend à ce que la situation soit plus compliquée. En effet, le problème à traiter est un problème à deux échelles de longueurs : le rayon de Kelvin fixe la courbe d'équilibre liquide vapeur et la taille du pore est une deuxième longueur du problème. Le traitement thermodynamique donnant des résultats corrects en nucléation homogène, nous allons de la même façon, dans ce chapitre, déterminer le point selle du grand potentiel.

2.1 Nucléation d'un pont liquide de condensation capillaire

2.1.1 Cas partiellement mouillant

Nous allons nous restreindre au cas d'un fluide confiné entre deux plans parallèles distants de H . Cette géométrie est la géométrie la plus simple. C'est la géométrie équivalente à celle des machines à force de surface et cette géométrie modélise certains milieux poreux comme certaines argiles. Nous allons aussi faire l'hypothèse que l'interaction entre le substrat solide et le liquide est faible et donc que le solide est partiellement mouillé par le liquide. C'est la situation rencontrée par exemple dans les expériences de Fisher et Israelachvili déjà reportées [60].

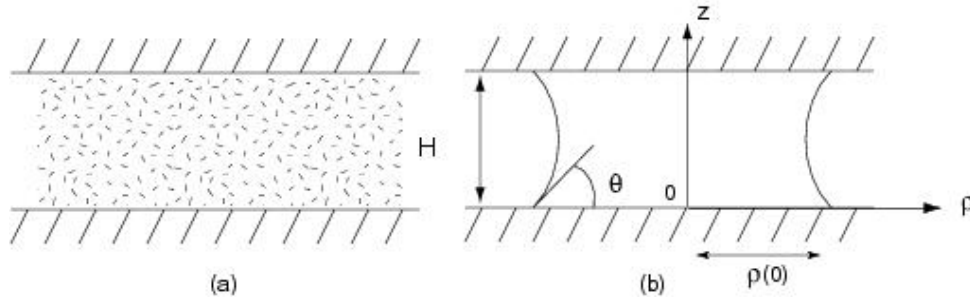


FIG. 2.1 – (a) Pore rempli de gaz. (b) Pore partiellement rempli par du liquide.

Le grand potentiel d'un pore totalement rempli par du gaz est (figure 2.1(a)) :

$$\Omega_{vap} = -p_{vap}V + \gamma_{SV}A_{SV} \quad (2.3)$$

où A_{SV} est l'aire de l'interface solide-vapeur et V le volume du pore. Le traitement macroscopique, revient dans cette expression à négliger la dépendance des différents coefficients par rapport à H la taille du confinement. Si le pore est partiellement rempli par du liquide de volume V_L (figure 2.1(b)), alors le grand potentiel du système est :

$$\Omega_L = -p_L V_L - p_{vap} V_{vap} + \gamma_{SL} A_{SL} + \gamma_{SV} A_{SV} \quad (2.4)$$

Où γ_{SL} et γ_{SV} sont respectivement les tensions de surfaces solide-liquide et solide-vapeur, A_{SL} et A_{LV} sont les aires des interfaces solide-liquide et liquide-vapeur et V_{vap} est le volume occupé par la vapeur.

2.3 et 2.4 sont les mêmes équations que les équations 1.8 et 1.10 mais on suppose ici que les interfaces ne sont pas nécessairement planes et qu'elles sont libres de fluctuer. On a supprimé les forces à longue portée dans cette première approche. Le grand potentiel d'excès, c'est à dire $\Delta\Omega_{tot} \equiv \Omega_L - \Omega_{vap}$ est alors :

$$\Delta\Omega_{tot} = (p_{vap} - p_L)V_L + \gamma_{SL}A_{SL} + \gamma_{LV}A_{LV} - \gamma_{SV}A_{SV} \quad (2.5)$$

Si on fait l'hypothèse que le noyau critique est invariant par rotation autour d'un axe (Oz) vertical comme sur la figure 2.1(b) et invariant par symétrie par rapport au plan médian du pore, on tire :

$$\Delta\Omega_{tot} = 2\pi(p_{vap} - p_L) \int_0^{H/2} \rho^2(z)dz + 4\pi\gamma_{LV} \int_0^{H/2} \rho(z) \sqrt{1 + \left(\frac{d\rho}{dz}\right)^2} dz + 2\pi(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})\rho^2(0) \quad (2.6)$$

L'équation du profil du noyau de nucléation est donc donné par l'annulation de la dérivée fonctionnelle du profil :

$$\frac{\delta[\Omega_{tot}]}{\delta\rho} = 0 \quad (2.7)$$

Ceci conduit à deux équations. Une première équation concerne les conditions limites :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = -\gamma_{LV} \left[\frac{\rho_z}{\sqrt{1 + \rho_z^2}} \right]_0 = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.8)$$

L'indice z représente la dérivée par rapport à z . Cette relation est simplement la condition d'Young-Dupré qui exprime la condition d'équilibre de la ligne triple. Une deuxième équation correspond à l'équation d'Euler-Lagrange :

$$p_{vap} - p_L = \gamma_{LV} \left[-\frac{1}{\rho(1 + \rho_z^2)^{1/2}} + \frac{\rho_{zz}}{(1 + \rho_z^2)^{3/2}} \right] \quad (2.9)$$

Cette relation est la relation d'équilibre mécanique, c'est-à-dire l'équation de Laplace $p_{vap} - p_L = \gamma_{LV}/r_K$. On voit ainsi que le point selle du grand-potentiel vérifie les conditions d'équilibre mécanique de la goutte. L'équation $\rho(z)$ du ménisque critique de nucléation vérifie donc le système d'équations :

$$\begin{cases} -\Delta\rho\Delta\mu = \gamma_{LV} \left[-\frac{1}{\rho(1 + \rho_z^2)^{1/2}} + \frac{\rho_{zz}}{(1 + \rho_z^2)^{3/2}} \right] \\ \gamma_{SL} - \gamma_{SV} = \gamma_{LV} \left[\frac{\rho_z}{\sqrt{1 + \rho_z^2}} \right]_0 \\ [\rho_z]_{z=H/2} = 0 \end{cases} \quad (2.10)$$

Résolution numérique

Cette équation différentielle est une équation non linéaire dont la solution ne peut s'exprimer que sous forme d'intégrales elliptiques. Pour obtenir la forme du profil du pont liquide, il faut utiliser une méthode de résolution numérique.

Pour résoudre cette équation différentielle, la solution la plus simple est de mettre cette équation différentielle du second ordre sous la forme d'un système d'équations du premier ordre. On adimensionnalise les distances par rapport à la longueur

$$r = -r_K = \gamma_{LV}v_L/kT \ln(p_{sat}/p_{vap})$$

et les longueurs adimensionnalisées sont surmontées d'un tilde. On note Y le vecteur dont on cherche l'expression. Y a pour définition :

$$Y = \begin{bmatrix} \tilde{\rho} = \rho/r \\ \tilde{\rho}_z = \rho_z/r \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Y vérifie alors :

$$\begin{cases} Y_z[1] = Y[2] \\ Y_z[2] = (1 + Y[2]^2)^{3/2} + (1 + Y[2]^2)/Y[1] \end{cases} \quad (2.12)$$

Les conditions aux limites sont, alors données en $\tilde{z} = 0$ et $\tilde{z} = \tilde{H}/2$:

$$Y = \begin{bmatrix} x \\ -1/\tan \theta \end{bmatrix}_0 \quad Y = \begin{bmatrix} y \\ 0 \end{bmatrix}_{\tilde{H}/2} \quad (2.13)$$

Les conditions aux limites de cette équation différentielle n'étant pas toutes données en 0, il faut pour l'intégrer utiliser une méthode de tir [128]. À partir d'une valeur inconnue de x , on peut trouver la forme du ménisque en résolvant l'équation différentielle, par exemple par une méthode de Runge-Kutta à prédiction-correction. Cette technique de résolution des équations différentielles est connue pour sa bonne rapidité de convergence à un coût relativement faible. Il faut ensuite trouver la racine de la fonction $Y[2]_{\tilde{H}/2}(x) = 0$. La méthode utilisée a été la méthode de Newton-Raphson qui présente l'inconvénient de devoir estimer la valeur de la fonction numérique dont on cherche la racine mais aussi sa dérivée. Cet algorithme converge quadratiquement et constitue donc une méthode rapide.

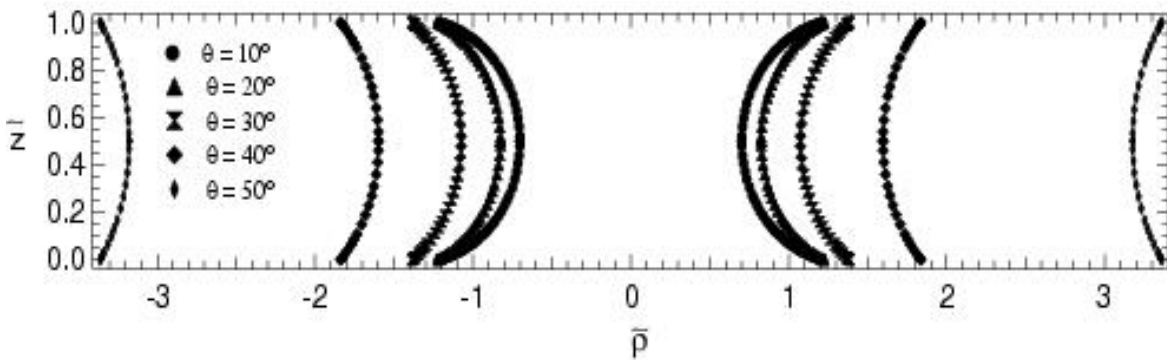


FIG. 2.2 – Mémoires entre deux plans parallèles distants de $\tilde{H} = 1$ pour différents angles de contact.

Sur la figure 2.2 on a représenté les ménisques obtenus correspondants à différents angles de mouillage θ pour une distance fixée $\tilde{H} = -H/r_K = 1$ entre les surfaces. Dans ce système d'unités, on a $\tilde{H}_c = -H_c/r_K = 2 \cos \theta$ donc on ne trace des courbes que pour des angles de mouillages où la condensation capillaire est possible $\theta \in [0; \arccos(\tilde{H}/2)]$. On observe sur cette figure que :

- la taille du ménisque diverge quand $\theta = \arccos(\tilde{H}/2)$,
- dès que $H \approx H_c = -2\gamma_{LV} \cos \theta / \Delta\rho\Delta\mu$, l'équation du profil en coupe du ménisque est proche de celle d'un arc de cercle.

Approximations

Une alternative à la résolution numérique est d'utiliser un profil simplifié pour décrire l'arc du ménisque. Ainsi, on trouve dans la littérature plusieurs possibilités pour décrire ces surfaces de courbure constante.

On trouve par exemple la méthode des arcs circulaires [82, 144, 126, 127] ou d'arc parabolique [105, 92]. L'approximation circulaire est la plus simple à mettre en œuvre et donne de bons résultats dans le cas des ponts liquides macroscopiques [127] : elle correspond à modéliser le ménisque par un arc de cercle. Cette approximation n'est *a priori* valable que dans le cas où $H \sim H_c$, c'est à dire pour les ponts liquides dont l'étendue latérale est très grande devant la taille H du pore. Dans cette approximation, le problème essentiel est que la courbure n'est pas constante. On peut calculer $\rho_{app}(0)$ la valeur approchée de l'extension du ménisque au niveau de la zone de raccordement :

$$\Delta\rho\Delta\mu = \gamma_{LV} \left[-\frac{1}{\rho_{app}(0)} + \frac{2 \cos \theta}{H} \right] \quad (2.14)$$

$$\rho_{app}(0) = \frac{HH_c}{2 \cos \theta (H_c - H)} \quad (2.15)$$

La figure 2.3 représente pour une distance adimensionnée $\tilde{H} = 1$, la valeur de $\tilde{\rho}_{app}(0)$ obtenue à partir de l'équation approchée 2.15 et la valeur trouvée par résolution numérique du profil de la goutte. L'approximation est très bonne dès que $\tilde{\rho}(0) > 2$. On peut donc, à partir de la valeur de la valeur approchée $\rho_{app}(0)$

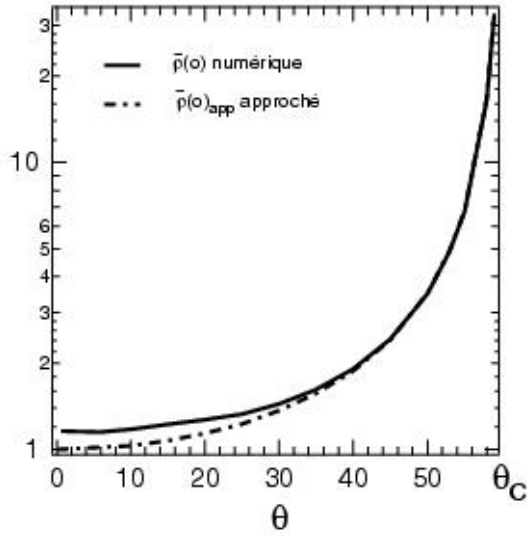


FIG. 2.3 – Rayon normalisé du ménisque critique de nucléation pour $\tilde{H} = -H/r_K = 1$ calculé numériquement et analytiquement avec l'approximation circulaire.

calculer l'expression de la barrière d'énergie $\Delta\Omega_{app}^* = \Delta\Omega[\rho_{app}(0)]$.

$$\Delta\Omega_{app}^* = -\pi\rho_{app}(0)H\Delta\mu\Delta\rho - 2\pi\rho_{app}^2(0)(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) + 2\pi\rho_{app}(0)H\gamma_{LV} \quad (2.16)$$

$$= \pi\gamma_{LV}H_c^2 \frac{H^2}{H_c(H_c - H)} \quad (2.17)$$

Ainsi, on montre que la hauteur de la barrière d'énergie diverge lorsque $H \sim H_c$. La figure 2.4 représente $\Delta\Omega^*/\gamma_{LV}H_c^2$ en fonction de H/H_c résolu numériquement ainsi que la valeur obtenue par l'approximation cylindrique 2.16 pour différentes valeurs de l'angle θ . Ce résultat montre un accord satisfaisant entre le résultat numérique et l'approximation la plus grossière pour des angles de mouillages importants et un désaccord qui augmente pour les petits angles. Il n'est pas étonnant que le traitement cylindrique devienne mauvais pour les petits angles puisque c'est dans cette situation que les facteurs géométriques liés à la courbure dans le plan azimutal sont importants.

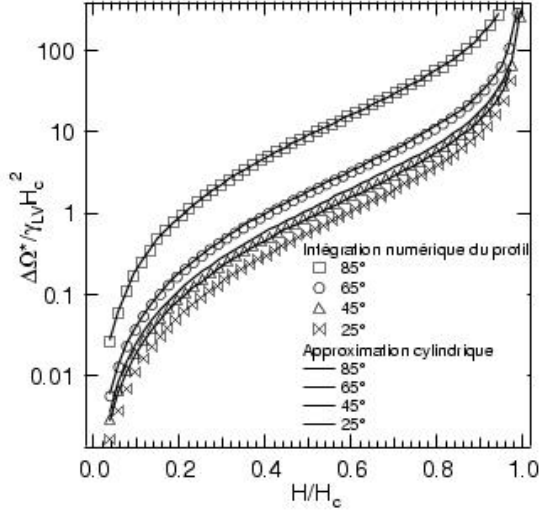


FIG. 2.4 – Barrière d'énergie normalisée calculée numériquement (symboles) et par l'approximation de l'équation 2.16 (traits continus) dans le cas d'un mouillage total ($\theta < \pi/2$).

2.1.2 Cas totalement mouillant

Le cas des petits angles de mouillage étant le cas dans lequel la valeur approchée de l'énergie d'activation calculée précédemment est la moins bonne, nous avons dans une autre publication [134] traité le cas totalement mouillant avec une approximation légèrement différente. Le principe est de prendre en compte les termes correctifs à l'ordre supérieur en $H/\rho(0)$ dans l'approximation circulaire. On peut, en fait, obtenir une expression analytique pour le volume du pont liquide et sa surface. On trouve :

$$\begin{cases} V_L = \pi\rho(0)^2H - \frac{\pi^2}{4}\rho(0)H^2 + \frac{\pi}{6}H^3 \\ A_{SL} = 2\pi\rho(0)^2 \\ A_{LV} = \pi^2\rho(0)H - \pi H^2 \end{cases} \quad (2.18)$$

On a donc :

$$\Delta\Omega_{tot} = -\Delta\rho\Delta\mu \left(\pi\rho(0)^2H - \frac{\pi^2}{4}\rho(0)H^2 + \frac{\pi}{6}H^3 \right) - 2\gamma_{LV}\pi\rho(0)^2 + \gamma_{LV} (\pi^2\rho(0)H - \pi H^2) \quad (2.19)$$

L'extension latérale du ménisque $\rho_{app}(o)$ est la solution de

$$\frac{d\Delta\Omega_{tot}}{d\rho(o)} (\rho_{app}(o)) = 0$$

ce qui donne comme extension latérale du ménisque :

$$\rho_{app}(0) = \frac{\pi H(H - 2H_c)}{8(H - H_c)} \quad (2.20)$$

On obtient ainsi une valeur approchée de la hauteur de la barrière d'énergie :

$$\Delta\Omega_{app}^* = \gamma_{LV}H^2 \left[\frac{\pi^3}{8} \frac{\left(1 - \frac{H}{2H_c}\right)^2}{1 - \frac{H}{H_c}} - \left(-\frac{\pi}{3} \frac{H}{H_c} + \pi \right) \right] \quad (2.21)$$

La figure 2.5 issue de [134] montre le bon accord de cette formule plus précise avec la résolution numérique du profil complet du ménisque critique de nucléation.

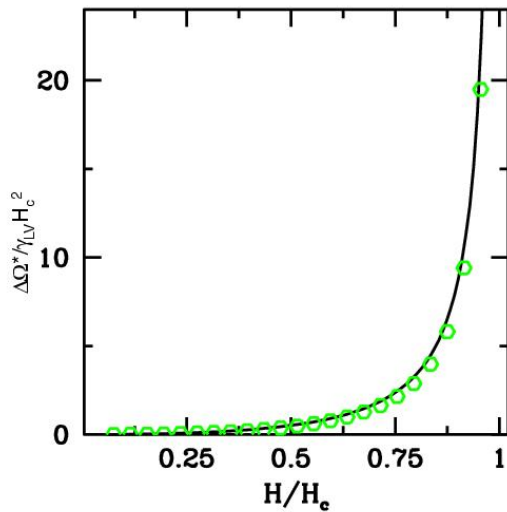


FIG. 2.5 – Barrière d'énergie (3D) en fonction de la taille normalisée du pore H/H_c en situation de mouillage total. Les points sont obtenus à partir de l'équation 2.21. Le trait continu représente la valeur de la barrière d'énergie obtenue par résolution numérique du profil du ménisque.

Il est intéressant de comparer la valeur de cette énergie d'activation à l'énergie thermique du système. Nous avons donc tracé sur la figure 2.6 la valeur de l'énergie d'activation $\Delta\Omega^*$ en fonction de H/H_c pour un rapport $P_{vap}/p_{sat} = 0,8$. On observe que la hauteur de la barrière d'énergie est très grande devant l'énergie thermique du système (typiquement $> 100kT$) sauf pour des systèmes pour lesquels H/H_c est petit.

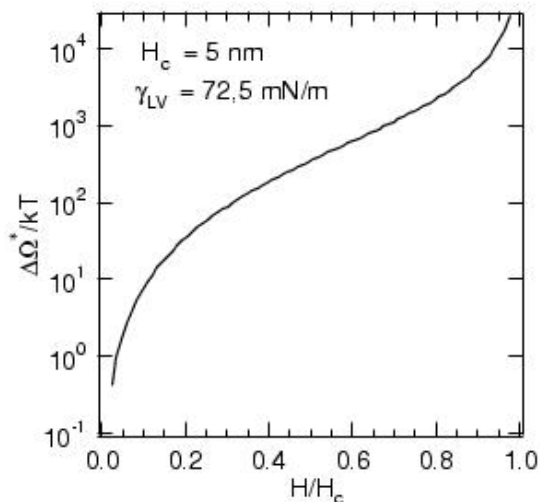


FIG. 2.6 – Barrière d'énergie (3D) en fonction de la taille normalisée du pore H/H_c en unité kT dans le cas totalement mouillant. L'énergie d'activation est souvent $> 200kT$, ce qui est très différent du cas de la nucléation homogène d'une vapeur surstaurée.

La valeur de l'énergie d'activation associée à la condensation capillaire entre deux surfaces planes prend donc des valeurs très importantes contrairement à l'énergie de nucléation d'une phase homogène. La divergence de la hauteur de la barrière d'énergie quand la distance entre les surfaces H tend vers la distance critique de nucléation H_c est propre au cas de la condensation entre deux surfaces planes parallèles.

De telles valeurs de barrière d'énergie peuvent donc expliquer la grande métastabilité de la phase vapeur observée dans les expériences de machine à forces de surface ou l'hystérésis dans les isothermes

d'adsorption dans les milieux poreux. Les effets de pore finis généralement évoqués pour interpréter l'hystérésis dans les isothermes d'adsorption dans les milieux poreux ne sont pas nécessaires. De telles valeurs d'énergie d'activation conduisent, à elles seules à générer de l'hystérésis.

2.1.3 Prise en compte de la tension de ligne

Jusqu'à présent, nous avons toujours négligé la tension de ligne dans toutes nos évaluations des noyaux critiques de nucléation.

La tension de ligne a été introduite au XIX^{ème} siècle par Gibbs [73]. C'est l'excès d'énergie libre d'un système à trois phases proportionnel à la longueur de la ligne triple [136]. Des estimations théoriques de la tension de ligne sur des systèmes physiques raisonnables conduisent à une valeur de tension de ligne positive et se situant dans la gamme $10^{-12} - 10^{-10}$ N [50, 94, 16, 7]. Néanmoins, Drelich (1996) [51] reporte qu'il existe des valeurs expérimentales reportées pouvant atteindre 10^{-6} N et même plus.

On comprend aisément que la présence d'un terme supplémentaire dans l'énergie puisse conduire, à la fois, à modifier la taille critique du noyau de nucléation à l'intérieur du pore mais aussi à modifier la valeur de l'énergie d'activation associée à la condensation du ménisque. Aucune donnée expérimentale ne prenant en compte la tension de ligne sur la dynamique de la condensation capillaire n'existe à notre connaissance, mais des travaux récents de Aveyrard (1999) [8] ont montré que des grandes valeurs de tension de ligne devraient conduire à des modifications importantes de la valeur de H_s entre deux sphères. Du point de vue numérique Oxtoby *et al.* (1996) [148] ont montré très récemment sur une étude de la nucléation hétérogène que l'accord entre l'énergie d'activation donnée dans les modèles classiques et les simulations de fonctionnelle de la densité d'un fluide de van der Waals en présence d'un mur attractif était mieux rendu en prenant en compte les forces de van der Waals. Des résultats non publiés sur le même système numérique montrent [149] que cet effet est encore renforcé dans le cas de la nucléation hétérogène d'une vapeur sursaturée en milieu confiné.

Il n'est pas difficile de prendre en compte la tension de ligne τ dans le problème de la condensation capillaire entre plans parallèles. Dans le cas du pore parallèle, la distance critique de nucléation du ménisque n'est pas affectée par la tension de ligne puisque cette distance est calculée en comparant l'énergie d'un pore vide et celle d'un pore plein. Quant à l'excès de grand potentiel associé à la présence d'un ménisque, il est donc :

$$\Delta\Omega_{tot}(\tau) = \Delta\Omega_{tot}(\tau = 0) + 4\pi\tau\rho(0) \quad (2.22)$$

où $\Delta\Omega_{tot}(\tau = 0)$ est donné par l'équation 2.6. L'équation différentielle vérifiée par le ménisque n'est donc pas modifiée, seule la valeur de la condition de raccordement au niveau de la ligne triple est modifiée par la présence de la tension de ligne. On retrouve l'influence bien connue de la tension de ligne sur l'angle de raccordement, technique utilisée pour mesurer cette tension de ligne :

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \frac{\tau}{\rho(0)} = \gamma_{LV} \left[\frac{\rho_z}{\sqrt{1 + \rho_z^2}} \right]_{H=0} = -\gamma_{LV} \cos \theta_0 + \frac{\tau}{\rho(0)} = -\gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.23)$$

Une fois que ceci est noté, il n'y a plus qu'à modifier l'expression de taille du ménisque critique :

$$\rho(0)^* = \frac{1}{2 \cos \theta} \frac{HH_c}{H_c - H} \left(1 - \frac{2\tau}{\gamma_{LV} H_c} \right) \quad (2.24)$$

Cette équation est une équation implicite puisque $\cos \theta$ dépend de $\rho(0)^*$ dans cette expression. Le terme correctif dû à la tension de ligne vaut 5% pour une valeur typique de H_c de 5 nm, une valeur de tension de surface de 72,5 mN/m et une tension de ligne typique de 10^{-11} N. Pour des grandes tensions de ligne, ce terme pourrait devenir grand devant 1. Les expériences en machine de force n'ayant jamais montré que ce terme soit prédominant dans les mesures de forces d'arrachement, nous n'avons pas poussé le problème de la nucléation avec ce terme supplémentaire de tension de ligne.

2.1.4 Forces de van der Waals

Dans le cas du mouillage total, nous avons vu qu'il peut être nécessaire de prendre en compte la présence de films adsorbés sur les solides dus aux forces de van der Waals à longue portée. Dans ce cas, la résolution de l'extrémalisation du grand potentiel revient encore à écrire que le ménisque critique vérifie une condition d'équilibre mécanique de l'interface liquide-vapeur :

$$\kappa_c \gamma_{LV} = p_L - p_{vap} - P(e) \quad (2.25)$$

où κ_c est la courbure critique et $P(e)$ la pression de disjonction. Dans cette expression, $p_L - p_{vap} = \Delta\rho\Delta\mu < 0$ est la différence de pression dans le système. Loin du ménisque, les films ont une épaisseur ℓ de telle sorte que la différence de pression équilibre la pression de disjonction ce qui annule les deux termes du membre de droite de l'équation 2.25. Dans le ménisque, on peut négliger la pression de disjonction et on retrouve la forme toroïdale du ménisque. Néanmoins, Crassous (1994) [34] a montré que dans la région de raccordement le profil du ménisque se raccordant avec un film était modifié de telle sorte que le ménisque se raccorde sur un ménisque dont l'épaisseur a augmenté. L'épaisseur du ménisque dans la zone de raccordement est $\frac{3\ell}{2}$.

On trouve ainsi que la barrière d'énergie dans le cas d'un ménisque se raccordant sur des films est la même que celle que l'on peut calculer en présence d'un ménisque mouillant parfaitement un solide sec à condition de remplacer dans le calcul précédent la hauteur H par une hauteur effective $H - 3\ell$.

2.2 Simulations numériques de la condensation capillaire

Toutes les estimations faites dans le paragraphe précédent concernant la dynamique de la condensation capillaire reposent sur des concepts macroscopiques comme le concept de tension de surface pour obtenir l'expression d'une barrière d'énergie. Dans le cas de la nucléation homogène, il a été montré que la théorie classique de la nucléation, reposant sur le même type d'arguments donne des estimations semi-quantitatives [162]. Il est aussi possible de comparer le mécanisme proposé à un traitement microscopiquement de l'interface. Les problèmes de nucléation étant gros consommateurs de temps de calcul, nous nous sommes intéressés au problème de la nucléation dans un système à deux dimensions en présence de forces à longue portée pour comparer le résultat d'une estimation macroscopique obtenue par les mêmes arguments qu'à trois dimensions au résultat d'une simulation de type Landau-Ginzburg dépendant du temps.

2.2.1 Le système modèle bidimensionnel

Avant d'expliquer les simulations numériques, nous allons donner le résultat des prévisions de l'énergie d'activation dans un système à deux dimensions d'un gaz à p_{vap} inférieur à p_{sat} confiné entre deux murs

distants d'une distance H . On suppose que la phase condensée mouille parfaitement les surfaces solides.

L'espace est repéré par un repère $(Oxyz)$ dont la disposition est repérée sur la figure 2.7. La valeur de

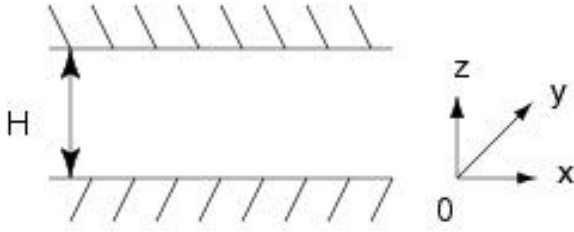


FIG. 2.7 – Système à deux dimensions. Notations.

l'énergie libre d'excès par unité de longueur $\Delta\omega$ s'exprime par :

$$\Delta\omega = -4\Delta\mu\Delta\rho \int_0^{H/2} x dz + 4\gamma_{LV} x(0) + 4\gamma_{LV} \int_0^{H/2} \sqrt{1 + \left(\frac{dx}{dz}\right)^2} dz \quad (2.26)$$

On trouve le profil $x(z)$ en écrivant l'équation d'Euler-Lagrange associée à ce système.

Le procédé est complètement similaire à ce qui se passe à trois dimensions, la différence importante étant qu'il n'y a plus de courbure azimutale positive. Le ménisque critique est désormais déterminé par deux conditions : la première condition est la relation d'Young à l'interface solide-liquide, la deuxième condition est que le ménisque doit avoir la courbure de Kelvin. La forme du ménisque est alors simple puisque le ménisque est une surface de courbure constante : c'est une portion de cercle qui doit se raccorder sur une tangente horizontale puisqu'on étudie le cas totalement mouillant. Le ménisque critique prend donc la forme représentée sur la figure 2.8. Le point singulier dans la forme du ménisque est dû à l'hypothèse

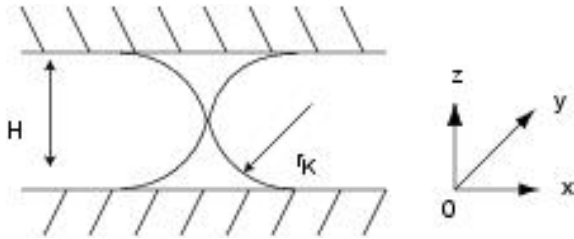


FIG. 2.8 – Ménisque critique à deux dimensions. Le ménisque prend la forme de portions de cercle avec le rayon de Kelvin.

des interfaces infiniment fines.

On peut alors calculer la hauteur de la barrière d'énergie par unité de longueur associée à ce ménisque en intégrant l'équation 2.26 pour ce profil donné par la courbe paramétrique :

$$\begin{cases} x = -r_K(\sin \theta - \sin \theta_0) \\ z = -r_K(1 - \cos \theta) \end{cases} \quad (2.27)$$

où $\theta \in [0; \theta_0]$ avec $\theta_0 = \arccos(1 - H/2r_K)$. On obtient alors :

$$\Delta\omega^* = \frac{4}{3} (-\Delta\mu\Delta\rho\gamma_{LV})^{1/2} H^{3/2} \quad (2.28)$$

Remarquons que la valeur de cette énergie ne présente pas de divergence pour les tailles de pore atteignant la distance critique de nucléation dans le pore.

Dans les simulations qui vont être présentées par la suite, un potentiel attractif en $1/z^3$ a été rajouté pour être dans une situation de fluide mouillant. Dans le cas de films moléculaires d'épaisseur ℓ adsorbés sur les surfaces, et conformément à ce que nous avons dit précédemment, l'épaisseur H doit être remplacée par une épaisseur $H - 3\ell$ en présence de forces en $1/z^3$. L'énergie d'activation est donc :

$$\Delta\omega^* = \frac{4}{3} (-\Delta\mu\Delta\rho\gamma_{LV})^{1/2} (H - 3\ell)^{3/2} \quad (2.29)$$

À deux dimensions, le choix d'un tel potentiel ne correspond pas au traitement des forces de van der Waals ; cette loi de puissance a été choisie arbitrairement pour avoir des films adsorbés sur les parois dans les simulations qui vont suivre.

2.2.2 Simulations numériques

Modèle

L'objectif principal du travail que nous décrivons dans ce paragraphe est d'étudier la nucléation correspondant au cas précédent de manière plus microscopique. Nous avons utilisé la technique de la fonctionnelle de la densité utilisée classiquement pour décrire les fluides inhomogènes classiques. Le système est caractérisé par les variations spatiales de la densité $\rho(\vec{r})$. Le principe de cette technique, comme son nom l'indique repose sur le fait qu'à une configuration microscopique donnée du système caractérisée par la connaissance en chacun de ses points est associée une énergie libre $F[\rho]$. Pour un système fermé en équilibre avec un thermostat, la densité d'équilibre est alors donnée par la minimisation de l'énergie libre. L'intérêt essentiel de cette approche est de pouvoir faire des approximations explicites de l'expression de cette fonctionnelle pour pouvoir traiter des problèmes de physique statistique. Nous nous intéressons à un problème d'un fluide inhomogène en contact avec un thermostat et un réservoir de particules qui fixe le potentiel chimique à une valeur μ . Le système est placé dans un champ extérieur qui est dû, dans notre cas à l'attraction des murs. Le grand potentiel est donc lui aussi une fonctionnelle de la densité :

$$\Omega[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} - \mu \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.30)$$

Un résultat important de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de montrer que le profil de densité d'équilibre $\rho_0(\vec{r})$ minimise la fonctionnelle $\Omega[\rho]$ par rapport à toutes les densités ρ qui peuvent être associées à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$:

$$\left[\frac{\delta\Omega[\rho]}{\delta\rho} \right]_{\rho_0} = 0 \quad (2.31)$$

et :

$$\Omega[\rho_0] = \Omega \quad (2.32)$$

où Ω est la valeur d'équilibre de l'énergie libre. L'énergie libre totale du système prenant en compte la présence du potentiel extérieur étant :

$$F[\rho_0] = \mathcal{F}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.33)$$

Comme nous souhaitons traiter le problème d'une transition de phase, il n'est pas possible d'exprimer uniquement l'énergie libre intrinsèque du système comme l'intégrale sur tout le volume d'une densité volumique d'énergie libre d'un fluide inhomogène hypothétique de densité $\rho_0(\vec{r})$. Une telle approximation ne

donne pas de coût énergétique spécifique aux interfaces. C'est pour cela qu'il est usuel de développer la densité volumique d'énergie libre autour de leur valeur locale par une série de gradients de la densité :

$$\mathcal{F}[\rho] = \int d\vec{r} [f_0(\rho) + f_2(\rho)|\nabla\rho|^2 + \dots] \quad (2.34)$$

Dans l'approximation la plus simple, proposée initialement par van der Waals $f_2(\rho)$ est une constante positive que nous noterons $m/2$ comme dans la monographie de Rowlinson et Widom [136]. Ceci est une approximation puisqu'on peut montrer que f_2 est relié au second moment de la fonction de corrélation directe [54]. La figure 2.9 montre la densité d'énergie libre $f_0(\rho)$ pour une valeur donnée de la température T d'un système en dessous de la température critique T_c . La méthode classique de la bitangente fixe les densités ρ_L et ρ_{vap} des phases liquide et vapeur ainsi que la valeur du potentiel chimique à saturation μ_{sat} . La densité d'énergie libre d'excès :

$$f_0^{exc} = f_0(\rho) - [\mu_{sat}\rho - p_{sat}] = -W(\rho) \quad (2.35)$$

doit donc présenter un double puits pour représenter un système pouvant exister sous deux phases différentes. Il existe de nombreux articles traitant de la transition liquide-gaz et utilisant différentes expressions f_0 . La méthode la plus souvent employée est d'obtenir une densité volumique d'énergie libre à partir de

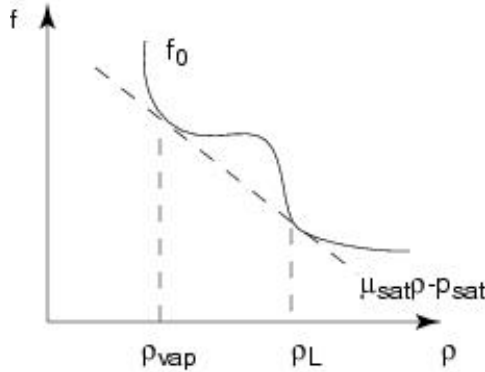


FIG. 2.9 – Densité d'énergie libre d'un système inhomogène pour $T < T_c$.

l'équation d'état d'un gaz de van der Waals [149, 148, 136] mais il est possible de prendre une expression encore plus simple :

$$W(\rho) = -a(\rho - \rho_{vap})^2(\rho - \rho_L)^2 \quad (2.36)$$

On cherche juste à disposer d'un modèle «mésoscopique» auquel est associé une tension de surface et une différence de potentiel chimique entre les deux phases [140]. Cette expression est la plus simple possible et l'intérêt est qu'elle permet simplement de tester les prédictions macroscopiques à l'échelle microscopique. Le grand potentiel du système s'écrit donc :

$$\Omega = \int \left[-\Delta\mu\rho - W(\rho) + rV_{ext}(\vec{r}) + \frac{m}{2}|\nabla\rho|^2 - p_{sat} \right] d\vec{r} \quad (2.37)$$

où comme précédemment $\Delta\mu = \mu - \mu_{sat} < 0$ est la sous-saturation. Le grand potentiel d'excès $\Omega^{exc} = \Omega + p_{sat}v$ est donc donné par :

$$\Omega^{exc} = \int \left[-\Delta\mu\rho - W(\rho) + rV_{ext}(\vec{r}) + \frac{m}{2}|\nabla\rho|^2 \right] d\vec{r} \quad (2.38)$$

Le profil de densité à l'équilibre d'un tel fluide est donc donné par :

$$\frac{\delta\Omega^{exc}}{\delta\rho} = 0 \quad (2.39)$$

Des simulations numériques de dynamique moléculaire à nombre de particules fixé ont été faites dans des pores cylindriques de taille finie mais ces simulations ne correspondent pas à la situation traitée précédemment où on considère un système à potentiel chimique fixé [85]. D'autres simulations récentes de Miyahara *et al.* (1997) ont traité le cas de la dynamique entre surfaces très proches, c'est à dire au delà de la distance de la spinodale et ne présentent pas de dynamique lente thermiquement activée. Nous avons préféré, plutôt que d'étudier des simulations lourdes de dynamique moléculaire, traiter le problème à partir d'une approche dynamique de la fonctionnelle de la densité.

Notre objectif est de décrire la dynamique associée à la transition liquide-gaz, c'est à dire d'étudier les fluctuations temporelles $\rho(\vec{r}, t)$ de la densité. Nous avons utilisé pour décrire l'évolution de ce champ scalaire dépendant du temps, en contact avec un thermostat à la température T , le modèle de Landau-Ginzburg dépendant du temps, aussi appelé modèle A [25] :

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta\Omega^{exc}}{\delta\rho} + \eta(\vec{r}, t) \quad (2.40)$$

où Γ est un coefficient de friction phénoménologique et η un bruit aléatoire gaussien relié à Γ par le théorème fluctuation-dissipation :

$$\langle \eta(\vec{r}, t) \eta(\vec{r}', t') \rangle = 2\Gamma kT \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \quad (2.41)$$

On vérifie bien qu'en l'absence de fluctuation l'équation 2.40 se ramène à l'équation 2.39. Le potentiel d'excès est considéré comme le hamiltonien du système. Ce modèle fait l'hypothèse que la densité est une quantité non conservée, ce qui est faux *a priori* mais qui revient à faire l'hypothèse que l'apport de matière n'est pas le processus qui limite la dynamique de la condensation capillaire ce qui est justifié lorsqu'on veut étudier un processus d'activation mais qui est faux si on souhaite étudier la dynamique de la décomposition spinodale de cette transition de phase. Un tel modèle a été utilisé avec succès pour étudier la dynamique de la nucléation homogène par Valls (1991) [157].

Avec cette méthode, nous avons étudié le système à deux dimensions décrit précédemment. Le potentiel V_{ext} a été choisi, pour introduire une situation de mouillage total, sous la forme d'une force à longue portée en loi de puissance avec une distance de coupure à courte distance :

$$V_{ext}(z) = -\epsilon\sigma \left[\frac{1}{(z + \sigma)^3} + \frac{1}{(H - z + \sigma)^3} \right] \quad (2.42)$$

Le système numérique décrit a une largeur L et nous avons utilisé des conditions aux limites dans la direction x périodiques.

Pour résoudre l'équation numérique 2.40, nous avons utilisé des techniques classiques décrites dans [157]. Numériquement, les unités de temps et d'énergie sont choisies de telle sorte que $\sigma = \epsilon = 1$. L'unité de temps est $\tau_0 = (\Gamma\epsilon\sigma)^{-1}$ avec $\Gamma = 1/3$.

Avec ces valeurs, nous avons choisi $m = 1,66$ et $a = 3,33$, valeurs qui fixent respectivement la largeur de l'interface liquide-gaz et la hauteur de la barrière d'énergie entre la phase liquide et la phase solide.

Résultats

Les densités de la vapeur et du liquide ont été choisies égales respectivement égales à $\rho_L = 1$ et $\rho_{vap} = 0, 1$.

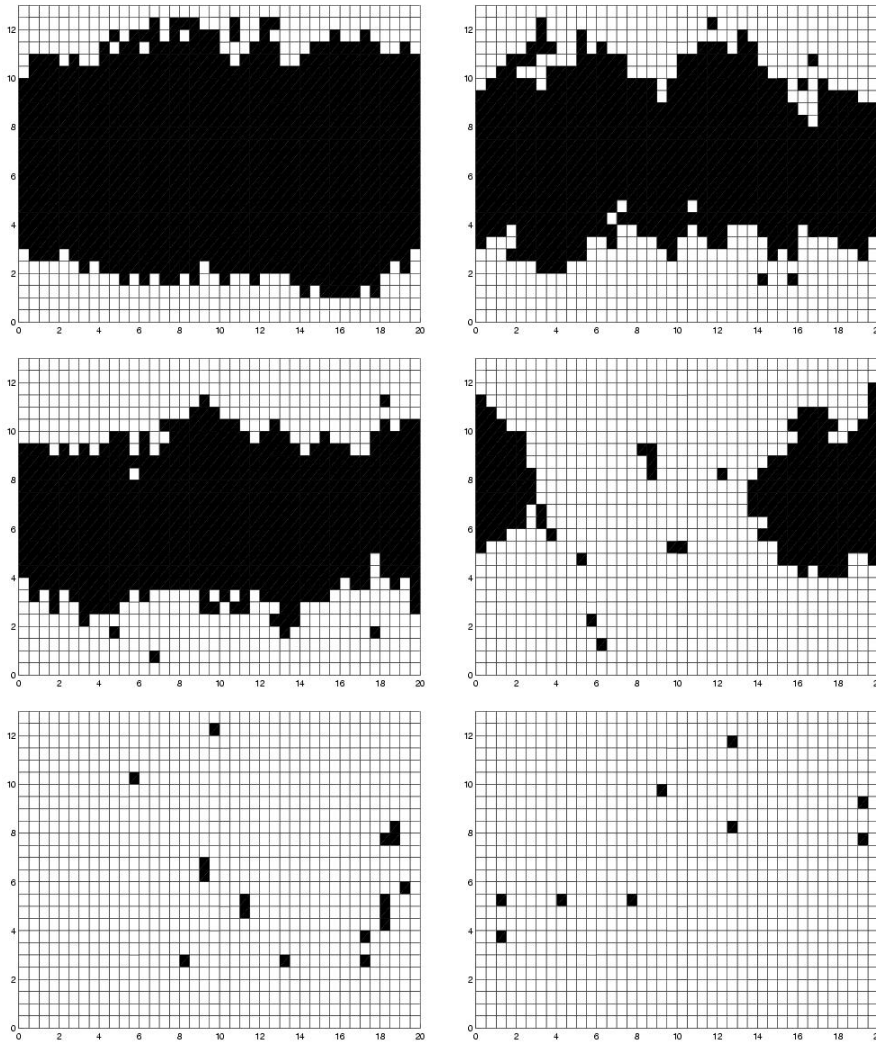


FIG. 2.10 – Évolution de la densité $\rho(\vec{r})$ dans le pore en fonction du temps réduit. Dans le sens de la lecture les clichés de la densité dans le pore correspondent aux instants $t = 2, 6, 12, 18, 20, 28$. Si un point du pore apparaît en blanc, c'est que sa densité est supérieure à $0, 8$.

La figure 2.10 représente différents clichés de la densité dans le pore pour une taille latérale $L = 20$, une taille de confinement $H = 13$, une température $T = 0, 043$ et $\Delta\mu = 0, 016$. Le système est initialement dans l'état vapeur et évolue suivant l'équation 2.40. On voit que le premier processus est l'apparition de films liquides épais sur les parois dus à la présence des forces à longue portée, ce qui est prédit théoriquement [56, 57]. On note ℓ l'épaisseur de ces films. Ce processus est un processus rapide, qui se fait sur un temps τ_1 . Après un certain temps de latence, les films évoluent pour conduire à un pore qui, à la fin, est totalement rempli de liquide. Plutôt que de regarder l'évolution de la densité en chaque point dans le pore, on peut préférer étudier l'évolution du profil de densité moyenné suivant l'axe $0x$ et qui conduit à des profils qui transitent entre les deux états limites décrits sur la figure 1.2.

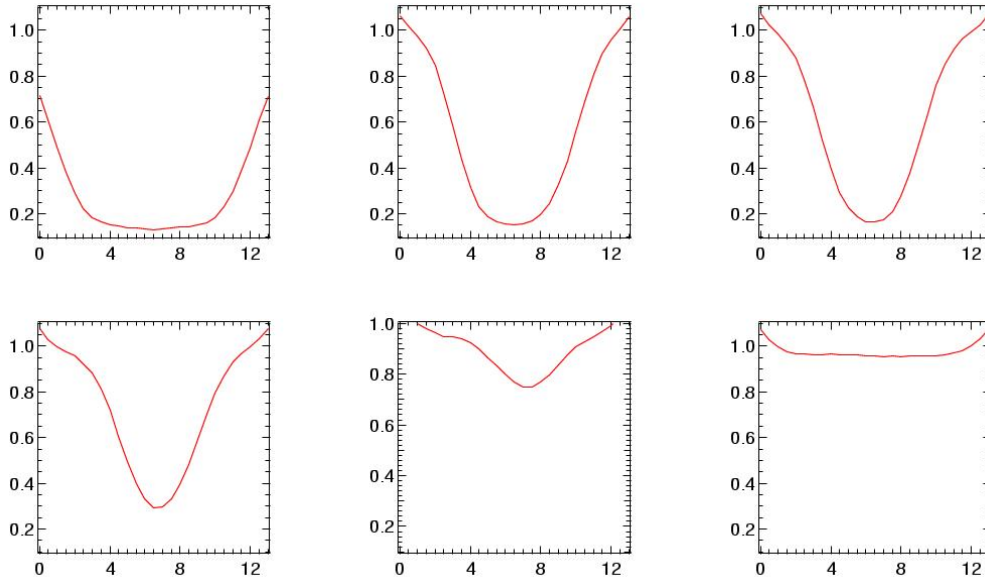


FIG. 2.11 – Évolution de la densité ρ en fonction de z dans le pore en fonction du temps réduit. Dans le sens de la lecture les clichés de la densité dans le pore correspondent aux instants $t = 2, 6, 12, 18, 20, 28$.

On peut alors clairement identifier le paramètre d'ordre de la transition qui est la densité moyenne dans le pore :

$$\bar{\rho} = \frac{1}{H} \int_0^H dz \left(\frac{1}{L} \int_0^L dx \rho(x, y) \right) \quad (2.43)$$

L'évolution du paramètre d'ordre pour cette réalisation typique est donné sur la figure 2.12. Il reste

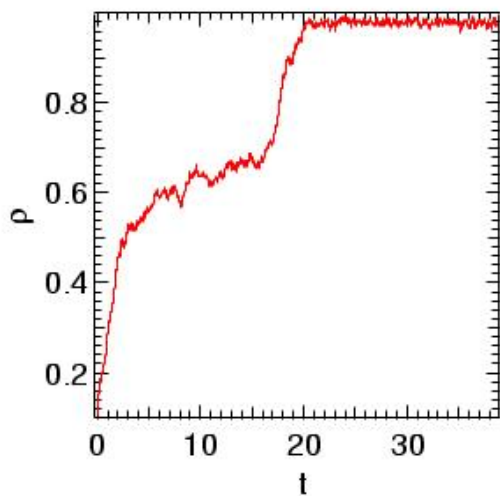


FIG. 2.12 – Évolution de la densité moyenne dans le pore en fonction du temps réduit.

alors à déterminer une moyenne d'ensemble de l'évolution du paramètre d'ordre dans le pore qui se fait naturellement en moyennant plusieurs réalisations avec les mêmes paramètres. C'est à partir de $\langle \bar{\rho}(t) \rangle$ qu'il est possible d'étudier la nucléation. Ce ne serait pas le cas au voisinage de la ligne de décomposition

spinodale pour laquelle les fluctuations au temps court peuvent atteindre la taille du noyau critique de nucléation.

Nous avons par la suite étudié le cas $\Delta\mu = -0,016$ et $T = 0,06$ qui est approximativement la moitié de la température critique dans ce modèle. On obtient pour la création des films épais $\tau_1 \simeq 5\tau_0$ et $\ell = 3,8\sigma$. Après cette première étape, les interfaces fluctuent autour de leur épaisseur moyenne avant une coalescence soudaine. Ce second processus se fait avec un temps τ . Numériquement, il est facile de déterminer le temps total de coalescence $\tau + \tau_1$ que nous définissons comme le temps pour lequel la densité dans le pore au milieu des deux films atteint la densité moyenne : $(\rho_{vap} + \rho_L)/2$ [157]. Ceci correspond, dans notre cas à définir le temps de coalescence total par :

$$\langle \bar{\rho}(\tau + \tau_1) \rangle = 0,8 \quad (2.44)$$

La manière précise dont on définit le temps d'activation τ n'est pas déterminante par rapport à l'étude de la dynamique. Le premier résultat important concerne l'étude de l'évolution du temps d'activation τ en

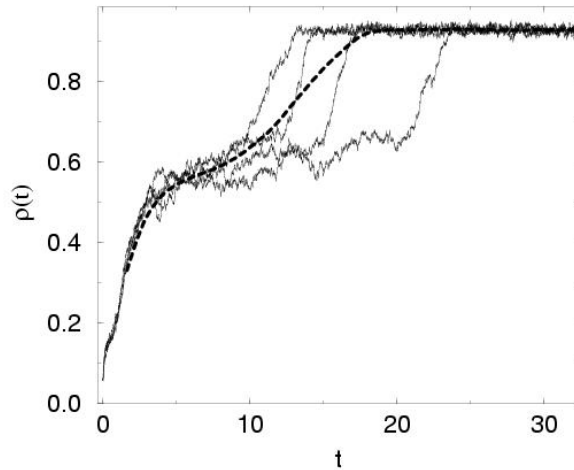


FIG. 2.13 – Densité moyenne dans le pore en fonction du temps t ($H = 13$, $\Delta\mu = -0,016$ et $T = 0,07$). La ligne en pointillé représente un grand nombre de réalisations.

fonction de la taille latérale L du système. Nous avons montré numériquement que le temps d'activation ne dépend pas de la taille latérale du système pour des distances latérales étudiées variant de $L = 10$ à $L = 80$. Au delà de cette dernière valeur, le temps de calcul devient trop important et inaccessible à une expérience numérique raisonnable. Ce résultat est un résultat important puisqu'il a été montré que l'amplitude des ondes capillaires augmente avec la taille latérale d'un système [55]. Dans notre cas, les effets à longue portée des fluctuations des interfaces sont écrantés par la présence du potentiel extérieur qui stabilise les films. Ainsi, comme prédit dans le modèle théorique, la nucléation est le résultat d'une fluctuation locale et non pas d'un grossissement du film dans son entier, ce qui coûterait trop cher en énergie. L'indépendance du temps de nucléation par rapport à la taille latérale du système est donc un premier facteur dans le sens de la confirmation du modèle de condensation capillaire proposé.

Dans un deuxième temps, nous avons voulu vérifier que le processus de condensation décrit dans ces simulations correspondait bien à un phénomène thermiquement activé. Nous avons donc fait varier la température. Dans ce cas, on observe que le temps de formation des films est grossièrement indépendant de

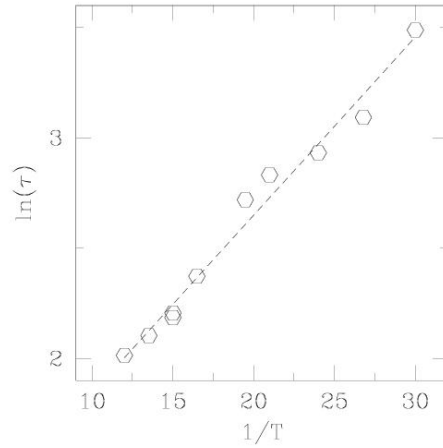


FIG. 2.14 – Logarithme du temps de condensation en fonction de l'inverse de la température ($\Delta\mu = -0,016$ et $H = 13$)

la température mais que le temps τ dépend lui très fortement de la température. Sur la figure 2.14, nous avons représenté la variation de $\ln(\tau)$ en fonction de l'inverse de la température. On trouve, comme attendu que loin de la spinodale (c'est à dire pour H supérieur à 3ℓ), que le temps d'activation obéit à une loi d'Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta\Omega^*/kT) \quad (2.45)$$

où $\Delta\Omega^*$ est l'énergie d'activation de la transition.

Pour comparer cette énergie d'activation, à l'énergie d'activation prédite théoriquement, nous avons représenté sur la figure 2.15 l'évolution du logarithme du temps d'activation en fonction de la taille effective des pores prévue théoriquement $H - 3\ell$. On trouve un bon accord avec la prédiction théorique 2.29 :

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \alpha(H - 3\ell)^{3/2} \quad (2.46)$$

où :

$$\alpha = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{-\Delta\mu\Delta\rho\gamma_{LV}}}{kT} \quad (2.47)$$

Le préfacteur α peut être estimé numériquement indépendamment à partir des figures 2.14 et 2.15. Les valeurs trouvées sont respectivement $\alpha = 0,68$ et $\alpha = 1,03$. Notons que dans ce modèle numérique le temps microscopique est lié à la friction phénoménologique Γ introduite assez arbitrairement ce qui rend ce modèle non pertinent pour une comparaison avec les résultats théoriques.

Afin de comparer plus en détail le résultat numérique précédent à la prévision théorique, nous avons déterminé la valeur de la tension superficielle à température finie par une simulation indépendante qui conduit à $\gamma_{LV} = 0,8$ à $T = 0,06$. Cette valeur permet de prédire une valeur théorique pour $\alpha = 1,03$.

Ainsi, la théorie macroscopique donne une image qualitative correcte du processus de nucléation mais un accord uniquement semi-quantitatif. Cette légère surestimation de la théorie macroscopique de la nucléation a déjà été reportée dans le cas de la nucléation homogène par ten Wolde et Frenkel (1998) [162]. Dans leur cas, ils attribuent l'écart entre la théorie classique de la nucléation et les valeurs obtenues par simulation à la variation de la tension de surface avec la courbure des interfaces.

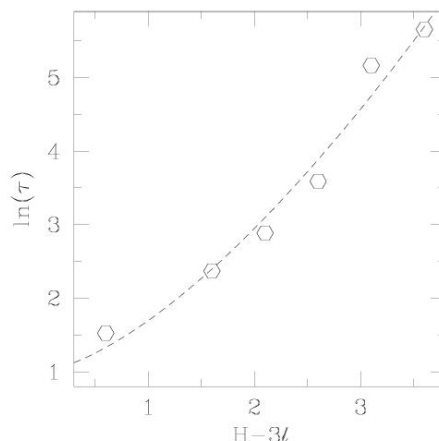


FIG. 2.15 – Logarithme du temps de condensation en fonction de la taille effective du pore $H - 3\ell$ ($\Delta\mu = -0,016$ et $H = 13$). La ligne en traits pointillés est le meilleur ajustement par rapport à la prédiction théorique $\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \alpha(H - 3\ell)^{3/2}$

Conclusion

Nous avons donc étudié la dynamique de la condensation capillaire et plus particulièrement le «noyau critique» associé à la barrière d'énergie à dépasser pour passer de la phase gaz *métastable* à la phase liquide. Comme dans le cadre de la théorie classique de la nucléation, les concepts macroscopiques de tension superficielle ont été supposés valides. La validité de cette hypothèse a été montrée dans le cas de la nucléation classique. La différence essentielle par rapport à la nucléation classique réside dans le fait que le gaz en volume a un potentiel chimique inférieur à celui du liquide et donc que la pression au sein du liquide est inférieure à celle du gaz. Autrement dit le noyau critique ne peut pas prendre la forme d'une sphère comme il est supposé en nucléation homogène, mais plutôt celle d'un pont liquide *concave*. La compétition entre les énergies de surfaces (liquide-vapeur, mais aussi liquide-solide et liquide-gaz) permet de montrer que l'énergie passe par un maximum pour un noyau critique particulier et d'obtenir la forme du ménisque associé à ce noyau. En général, on ne peut résoudre analytiquement la forme explicite du noyau, et il faut alors recourir à une résolution numérique. Cependant, sur la base d'une hypothèse raisonnable, il est possible d'en obtenir une expression approchée en très bon accord avec le résultat numérique complet. Cette expression montre que la barrière d'énergie est grande en général (de l'ordre de $100kT$) et diverge lorsque le confinement atteint la taille critique pour la condensation capillaire. Ce résultat permet donc de comprendre l'existence des métastabilités importantes associées à la condensation capillaire ainsi que les dynamiques extrêmement lentes qui sont associées. Ce problème est un problème important du point de vue de l'étude des matériaux mésoporeux dans lequel l'hystérésis des isothermes d'adsorption pose un problème important dans l'analyse puisque c'est à partir de la branche d'équilibre qu'on doit pouvoir déterminer une distribution de taille des pores à partir du rayon de Kelvin.

La figure 2.16 représente l'allure de l'énergie libre d'excès dans un pore en fonction de l'épaisseur du film adsorbé pour trois tailles de pore. C'est la présence d'une *barrière d'énergie* dans l'énergie libre qui conduit à l'hystérésis dans le cas des machines de force.

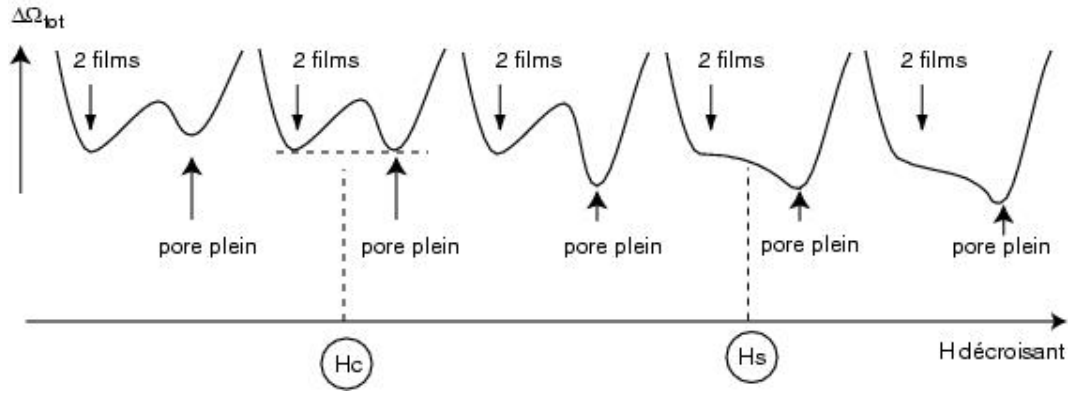


FIG. 2.16 – Formes typique de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre.

La grande métastabilité de la phase vapeur que nous avons calculée, peut à elle seule expliquer la forme des isothermes d'adsorption dans un milieu mésoporeux. Si on fait l'hypothèse qu'un milieu mésoporeux se modélise par un ensemble de pores parallèles de même taille H et que la barrière d'énergie de nucléation d'un ménisque entre les plaques est infinie, ce qui est raisonnable, compte-tenu des estimations numériques que nous avons obtenues et si nous supposons aussi que les interactions sont des interactions de van der Waals, alors la forme de l'isotherme d'adsorption est celle de la figure 2.17

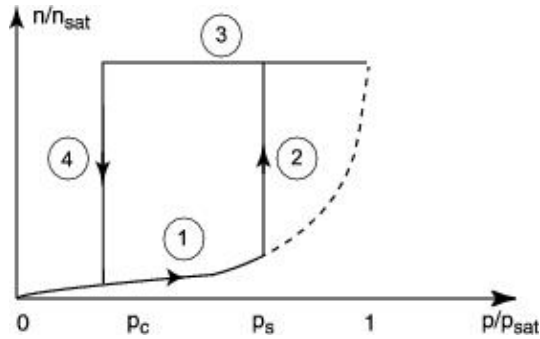


FIG. 2.17 – Isotherme d'adsorption dans un pore modèle en présence de forces de van der Waals. Hypothèse d'une barrière d'énergie infinie.

Dans la portion (1), la quantité de liquide adsorbé dans le poreux, en présence uniquement de forces de van der Waals est donnée par :

$$n = \rho_L \mathcal{A} \ell = \rho_L \mathcal{A} \left(\frac{-2A_{SLV}}{12\pi(p_L - p_{vap})} \right)^{1/3} = \rho_L \mathcal{A} \left(\frac{-2A_{SLV}}{12\pi(\Delta\rho\Delta\mu)} \right)^{1/3} \quad (2.48)$$

où \mathcal{A} est l'aire spécifique du matériau mésoporeux. Ceci correspond à un épaissement des films moléculaires quand $\Delta\mu$ tend vers zéro.

Au niveau de la branche (2), le gaz condense dans le pore dès que l'épaisseur du film adsorbé vérifie (équation 2.49) :

$$\ln(p_s/p_{sat}) = \left[-\frac{A_{SLV}}{12\pi\Delta\rho kT(H/(2 + 2\alpha^{1/4}))^3} \right] \quad (2.49)$$

Ceci correspond à la pression pour laquelle les films se déstabilisent.

La branche (3) est associée à des pores totalement remplis par du liquide.

La branche (4) est suivie dans la phase de désorption. Elle correspond à l'évaporation du liquide lorsqu'il devient thermodynamiquement instable quand $p < p_c$ donné par 1.15 :

$$H + 3 \left(\frac{2A_{SLV}}{12\pi\Delta\rho kT \ln(p_c/p_{sat})} \right)^{1/3} = -2 \frac{\gamma_{LV}}{\Delta\rho kT \ln(p_c/p_{sat})} \quad (2.50)$$

On comprend donc alors que la branche d'équilibre à partir de laquelle il est possible de calculer une distribution de taille des pores est cette branche de désorption.

L'intérêt d'un tel modèle est qu'il permet de comprendre pourquoi la température critique d'hystérésis et la température critique du pore sont deux températures différentes dans les expériences de Morishige (1998) [118]. La température critique du pore correspond à la température pour laquelle $\Delta\rho$ et γ_{LV} s'annulent. La température critique d'hystérésis est donnée par l'égalité $p_c = p_s$. Pour $T > T_{cp}$, il n'y a plus d'hystérésis mais qu'en est-il de T_{ch} ? On peut montrer que 2.49 et 2.50 n'ont pas de solution si γ_{LV} et $\Delta\rho$ sont constants. Il serait donc dans l'avenir intéressant de trouver une expression théorique de la température critique d'hystérésis en fonction de la taille du pore à partir d'un modèle de champ moyen afin de prendre en compte les dépendances de γ_{LV} et $\Delta\rho$ avec la température au voisinage du point critique.

Ce travail a été complété par des simulations numériques à deux dimensions d'un modèle de Ginzburg Landau dépendant du temps d'un fluide confiné entre deux parois planes. Le but essentiel des simulations était de confirmer qualitativement le scénario décrit précédemment et de vérifier si l'approximation consistant à utiliser les concepts macroscopiques au noyau critique était consistante. Une perspective intéressante de ce programme est de simuler la condensation capillaire dans un pore cylindrique, situation plus proche de la réalité avec un fluide de van der Waals de caractéristiques connues afin de tirer des ordres de grandeur pour des systèmes réels.

Ainsi, à la fin de la première partie, nous avons montré qu'il est possible d'interpréter l'augmentation de l'angle d'avalanche dans un matériau granulaire à partir des forces de cohésion induite par la présence de ponts liquides. Nous avons montré ici que la condensation capillaire est un phénomène activé et que les temps de mise à l'équilibre thermodynamique peuvent être longs. Par la suite, nous allons montrer en quoi la métastabilité permet d'expliquer l'évolution logarithmique de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire en présence d'humidité.

Chapitre 3

Condensation capillaire entre surfaces rugueuses: discussion II

Sommaire

3.1 Une étude de la cinétique d'adsorption d'eau dans les bétons	89
3.2 Modèle de condensation capillaire entre surfaces rugueuses	90

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés au problème de la nucléation entre des surfaces idéales. Nous avons montré qu'il existe une barrière d'énergie pour la condensation et discuté les phénomènes d'hystérésis qui en découlent. Dans ce chapitre, nous discutons les aspects cinétiques de la condensation capillaire, associés à la métastabilité de la phase vapeur. En particulier, nous allons montrer qu'il est possible de proposer un modèle microscopique pour rendre compte de la dynamique lente observée dans les expériences de mesure de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire.

On peut constater, avant cela, que les dynamiques lentes en présence d'humidité ne sont pas seulement observées dans les expériences de vieillissement de l'angle d'avalanche dans un matériau granulaire. En particulier, dans les bétons, on observe aussi de telles dynamiques lentes [10, 40, 155].

3.1 Une étude de la cinétique d'adsorption d'eau dans les bétons

Il existe très peu d'études expérimentales concernant la cinétique de la condensation capillaire. On peut citer, néanmoins, l'étude suivante qui porte sur la cinétique d'adsorption de l'eau par les bétons sur des temps de plusieurs mois !

Baroghel-Bouny [10] a travaillé sur la caractérisation des pâtes et des bétons au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. Elle a étudié les isothermes de sorption d'eau et plus généralement le problème du transfert de vapeur d'eau dans les pâtes de ciments et de bétons. Une partie de l'étude concerne la pesée régulière d'échantillons de béton à différentes humidités. Les études sont des études longues qui durent sur plusieurs mois.

Pour des humidités faibles, les temps de mise à l'équilibre dans les différents bétons étudiés sont de l'ordre de quelques dizaines de jours. C'est le temps caractéristique qui correspond au processus de recouvrement des surfaces solides par les molécules d'eau. Pour ces faibles humidités, il n'y a pas de conden-

sation capillaire notable dans le matériau, comme le montre l'absence d'hystérésis dans les courbes d'adsorption.

Par contre, un résultat très intéressant est que, dans le cas des grandes humidité ($RH > 63\%$), où apparaît la condensation capillaire dans les bétons étudiés—ce qui se manifeste par de l'hystérésis dans la courbe d'adsorption— elle n'observe pas de saturation de la quantité d'eau adsorbée même pour après des temps d'attente de 180 jours.

Cette étude est une des seules études relativement complète de la cinétique d'adsorption que nous connaissons ; elle montre que la condensation capillaire s'accompagne d'un phénomène de cinétique lente.

3.2 Modèle de condensation capillaire entre surfaces rugueuses

L'étude de la cinétique de la condensation capillaire entre surfaces parfaitement lisses est fondamentale, en particulier pour comprendre l'origine de la métastabilité de la phase vapeur dans les isothermes d'adsorption dans les milieux mésoporeux. Elle nous a permis de donner une base thermodynamique plus solide aux justifications de l'hystérésis proposées habituellement. Néanmoins, le mécanisme de nucléation ainsi que la hauteur de la barrière d'énergie sont probablement modifiés dans les expériences réelles où les surfaces utilisées ne sont pas des surfaces parfaitement lisses à l'échelle de la condensation capillaire, c'est à dire à l'échelle du nanomètre.

Bocquet *et al.* [17] ont proposé pour interpréter leurs mesures sur le vieillissement de l'angle d'avalanche dans un milieu granulaire, de tenir compte de la rugosité à l'échelle du nanomètre pour comprendre l'évolution lente de l'aire mouillée entre les surfaces. Le mécanisme invoqué est un mécanisme thermiquement activé de nucléation des ponts liquides entre les surfaces. Dans ce mécanisme, le temps caractéristique τ de fabrication d'un pont liquide entre deux surfaces est de la forme :

$$\tau = \tau_0 \exp \Delta\Omega^*/kT \quad (3.1)$$

où k est la constante de Boltzmann, τ_0 un temps microscopique de nucléation et $\Delta\Omega^*$ la valeur de l'énergie d'activation qui correspond à l'énergie nécessaire pour créer un pont entre deux surfaces. Bocquet *et al.* écrivent dimensionnellement la valeur de l'énergie d'activation $\Delta\Omega^*$ sous la forme :

$$\Delta\Omega^* = -\Delta\rho\Delta\mu a_0^2 h_d \quad (3.2)$$

où $\Delta\rho$ est la différence de concentration en molécules entre les phases liquide et vapeur, $\Delta\mu = \mu - \mu_{sat} < 0$ est la sous saturation de la vapeur, a_0^2 l'aire mouillée typique quand un pont apparaît, et h_d la distance entre les surfaces où croît le pont liquide fabriqué. Ils proposent ensuite de considérer une large distribution des énergies d'activation $\Delta\Omega^*$.

Cette approche permet de rendre compte de l'évolution logarithmique de l'aire mouillée entre les surfaces. Mais, suite à l'étude du chapitre précédent, deux remarques s'imposent. La première remarque est que l'énergie qu'il faut pour condenser un ménisque entre deux surfaces est en général très grande. Ainsi, il semble difficile de nucléer spontanément des ponts liquides entre deux surfaces qui ne sont pas en contact. La deuxième remarque est que la valeur de l'énergie d'activation que nous avons trouvée, pour $H \ll H_c$, où il est possible de faire condenser des ménisques spontanément à partir des fluctuations thermiques, est de la forme (équation 2.16) : $\Delta\Omega^* = \gamma_{LV} H h_d^2$, différente de la forme 3.2 proposée.

Nous allons proposer un modèle proche du précédent qui tient compte de ces deux remarques. L'objectif est de comprendre comment la métastabilité de la phase vapeur confinée entre des surfaces rugueuses, permet de rendre compte qualitativement de l'augmentation logarithmique de l'aire mouillée entre des surfaces rugueuses et de proposer une image physique de la croissance de l'aire mouillée [134].

Puisque la condensation capillaire apparaît dans des pores nanométriques, il est nécessaire de considérer la rugosité à cette échelle. Sans restreindre la généralité du modèle, on peut considérer que la surface entre deux billes peut être modélisée comme une surface lisse en contact avec une surface rugueuse comme cela est représenté sur la figure 3.1.

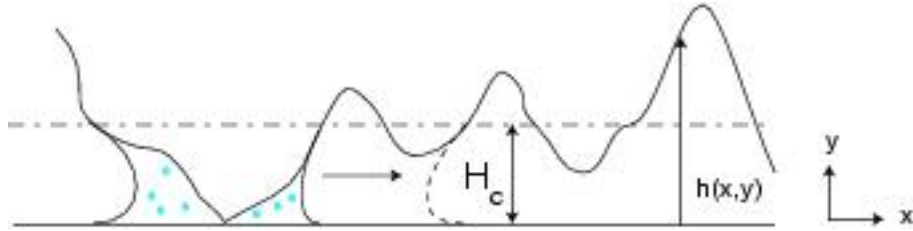


FIG. 3.1 – Surface rugueuse en contact avec un plan lisse. Évolution des ponts liquides entre les aspérités.

Dès que deux bille sont mises en contact, il y a des régions où les surfaces se touchent et des zones où les surfaces sont plus éloignées. Dans les parties en contact, la condensation capillaire peut s'effectuer sans franchir de barrière d'énergie. Israelachvili et Fisher reportent dans leurs mesures sur des appareils à force de surface que l'apparition du ménisque quand les surfaces sont mises en contact est quasi instantané [60]. À l'équilibre thermodynamique, c'est à dire quand on attend un temps $t_w = \infty$, toute la zone du contact pour laquelle la distance entre les surfaces $h(x, y)$ est inférieure à la distance critique de nucléation H_c pour laquelle la phase thermodynamiquement stable est la phase liquide devrait être envahie par du liquide. Ainsi, si initialement l'aire mouillée entre les surfaces est faible, elle est susceptible d'augmenter lentement dans le temps à cause des fluctuations thermiques.

Pour donner une image physique, on peut imaginer une cellule de Hele-Shaw imparfaite. On note, en particulier, que pour augmenter en volume, le pont liquide doit passer d'une position à une autre en passant des zones où la séparation entre les surfaces dépasse la hauteur critique H_c . Considérons un saut spécifique au dessus d'un défaut idéalisé comme sur la figure 3.2. On note h_d la hauteur moyenne du défaut et a_d

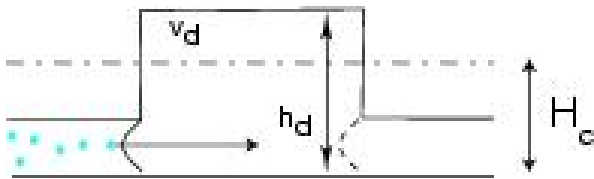


FIG. 3.2 – Défaut modèle entre deux surfaces.

son aire. On peut calculer l'énergie qu'il faut pour franchir ce défaut, c'est à dire pour que le pont liquide l'envahisse :

$$\Delta\Omega^* = a_d(-\Delta\rho\Delta\mu h_d + 2(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})) \quad (3.3)$$

$$= -a_d\Delta\rho\Delta\mu(h_d - H_c) \quad (3.4)$$

On note $v_d \equiv a_d(h_d - H_c)$ la valeur du volume du défaut qui coûte de l'énergie pour le dépasser. Le temps typique τ pour passer une barrière d'énergie $\Delta\Omega^*$ est :

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta\Omega^*/kT) \quad (3.5)$$

avec une valeur de l'énergie d'activation de la forme :

$$\Delta\Omega^* = -\Delta\rho\Delta\mu v_d \quad (3.6)$$

Ainsi, la probabilité de passer un défaut au bout d'une durée t_w est :

$$\Pi(t_w) = 1 - \exp(-t_w/\tau) \quad (3.7)$$

Une fois que le défaut est passé, il «saute» rapidement jusqu'au prochain point où la surface $h(x, y)$ croise la ligne de niveau $h = H_c$. L'aire mouillée augmente alors d'une quantité typique $\delta\mathcal{A}_m$ qui dépend de la rugosité des surfaces. On peut alors calculer l'aire mouillée au temps t_w :

$$\mathcal{A}_m(t_w) = \mathcal{A}_m(0) + \langle \delta\mathcal{A}_m \Pi(t_w) \rangle \quad (3.8)$$

où $\langle \dots \rangle$ indique une moyenne sur l'ensemble des défauts de la rugosité, c'est à dire sur l'ensemble des volumes d'excès des défauts $v_d = a_d(h_d - H_c)$ et $\mathcal{A}_m(0)$ est l'aire mouillée au temps τ_0 .

On note $\phi(v_d)$ la distribution de probabilité des volumes de défaut v_d : c'est à dire que $\phi(v_d)dv_d$ est le nombre de cavités à dépasser dont le volume d'excès est compris entre v_d et $v_d + dv_d$. On a donc :

$$\mathcal{A}_m(t_w) = \mathcal{A}_m(0) + \int_0^\infty \delta\mathcal{A}_m (1 - \exp(-t_w/\tau(v_d))) \phi(v_d) dv_d \quad (3.9)$$

On ne s'attend pas à ce qu'il existe une taille de défaut caractéristique à l'échelle du rayon de Kelvin. On peut donc considérer que $\phi(v_d)$ a une valeur constante $\phi(v_d) = \phi_0$. En utilisant l'équation 3.9 dans laquelle on reporte 3.7 et 3.5, on obtient :

$$\mathcal{A}_m(t_w) = \mathcal{A}_m(0) - \frac{\phi_0 \delta\mathcal{A}_m}{\Delta\rho\Delta\mu} \int_{\tau_0}^\infty \frac{1 - \exp(-t_w/\tau)}{\tau} d\tau \quad (3.10)$$

Cette intégrale se comporte asymptotiquement aux grands temps $t_w \gg \tau_0$ comme $\ln(t_w/\tau_0)$ [1]. L'aire mouillée entre les surfaces évolue donc comme :

$$\mathcal{A}_m(t_w) = \mathcal{A}_m(0) - \frac{\phi_0 \delta\mathcal{A}_m}{\Delta\rho\Delta\mu} \ln(t_w/\tau_0) \quad (3.11)$$

Ainsi, on trouve un résultat en accord avec le résultat des expériences. Ce modèle prédit une évolution logarithmique de l'aire mouillée avec l'âge du contact. Il est donc possible de rendre compte des expériences de vieillissement de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire en présence d'humidité à partir d'un tel modèle de croissance de l'aire mouillée au dessus de défauts.

Ce modèle permet de calculer la force d'adhésion entre deux billes due à la présence de ponts liquides condensant au niveau des aspérité :

$$F_{adh}(t_w) = -\frac{\gamma LV}{r_k} \mathcal{A}_m(t_w) \quad (3.12)$$

où r_K est le rayon de Kelvin. On peut alors incorporer cette force dans l'équation 2.4 pour obtenir l'évolution de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire en présence d'humidité si on considère que l'avalanche se produit typiquement sur une taille de bille :

$$\tan \theta = \mu_s \left(1 + \alpha \frac{\log(t_w/\tau'_0)}{\cos \theta} \right) \quad (3.13)$$

avec :

$$\alpha = - \frac{\gamma_{LV} \phi_0 \delta \mathcal{A}_m \ln(10)}{r_K m g \Delta \rho \Delta \mu} \quad (3.14)$$

$$\ln(\tau'_0) = \ln(\tau_0) + \frac{\Delta \rho \Delta \mu \mathcal{A}_m(0)}{\phi_0 \delta \mathcal{A}_m} \quad (3.15)$$

Pour tester la dépendance de α , le coefficient de vieillissement avec l'humidité, on exprime $\delta \mathcal{A}_m$, qui est l'incrément d'aire mouillée au passage d'un défaut. Si on note a le rayon de courbure moyen des aspérités, on a :

$$\delta \mathcal{A}_m \simeq \pi a r_K \quad (3.16)$$

si $a \gg r_K$. On a donc :

$$\alpha = \frac{\pi \gamma_{LV} \phi_0 a}{m g \Delta \rho k T \ln(p_{sat}/p_{vap})} = \frac{\alpha_0}{\ln(p_{sat}/p_{vap})} \quad (3.17)$$

où $\alpha_0 = \pi \gamma_{LV} \phi_0 a / m g k T \Delta \rho$ est une constante qui ne dépend pas de l'humidité mais qui dépend de la nature du liquide et de la géométrie des billes et de leur surface.

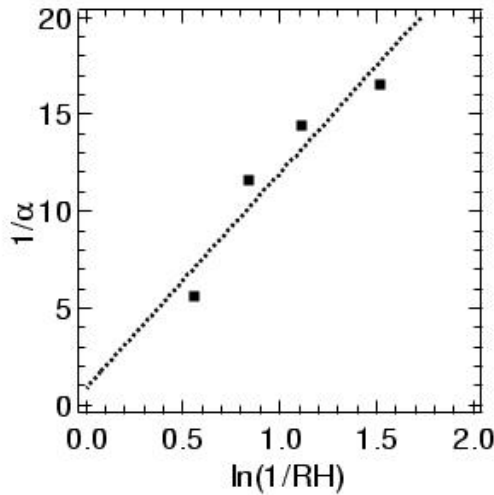


FIG. 3.3 – $1/\alpha$ en fonction de $\ln(p_{sat}/p_{vap})$. Les points sont des points expérimentaux et la droite en pointillé est le meilleur ajustement linéaire des données qui conduit à $1/\alpha = 11 \pm 2 \ln(p_{sat}/p_{vap}) + 0,3 \pm 2,8$. Les incertitudes sur les paramètres d'ajustement sont très importantes à cause du faible nombre de données.

Cette expression est comparable à celle obtenue par Bocquet *et al.* . Il n'est pas possible de comparer cette valeur de α à des grandeurs connues pour les billes et le liquide ; c'est à dire qu'il y a trop de paramètres ajustables dans la valeur de α_0 pour en tirer des informations physiques. Néanmoins, on peut tracer $1/\alpha$ en fonction de $\ln p_{sat}/p_{vap} = \ln(1/RH)$ (figure 3.3). On obtient un accord qualitatif correct entre la prédiction théorique et les valeurs expérimentales.

Ces résultats sont comparables aux résultats de Bocquet *et al.* sur le vieillissement de l'angle d'avalanche de billes de verre de $140 - 260 \mu\text{m}$ en présence d'humidité.

Conclusion

En conclusion, nous avons montré à la fin de la première partie que les forces de cohésion peuvent jouer un rôle quantitatif dans l'augmentation de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire. La présence d'une force de cohésion due à l'envahissement progressif de la rugosité des solides en contact permet de comprendre que l'angle d'avalanche d'un matériau dépende de l'humidité. Dans ce chapitre, nous avons proposé un mécanisme microscopique pour expliquer l'augmentation logarithmique de l'aire mouillée entre les surfaces. Ce modèle est fondé sur un processus de croissance thermiquement activé de la zone où le liquide est condensé. L'origine de la dépendance logarithmique de l'aire mouillée avec l'aire est une distribution large de volumes d'activation. Il existe actuellement des matériaux modèles mésoporeux présentant une distribution de taille de pore bien piquée. Dans de tels système, la cinétique de la condensation capillaire doit être modifiée et les lois logarithmique ne doivent probablement plus être valables.

Troisième partie

Mesures de forces à nanoéchelle

Chapitre 1

La mesure des forces de surface : généralités

Sommaire

1.1	Introduction	97
1.2	Les méthodes d'investigation des surfaces à nanoéchelle	98
1.2.1	Introduction	98
1.2.2	Nécessité d'une grande raideur	98
1.2.3	Le microscope à force atomique	99
1.2.4	Les appareils à force de surface : approximation de Derjaguin	100
1.3	Technologie des appareils à force de surface	101
1.3.1	La machine à force de surface à lames de mica	102
1.3.2	La machine de forces de l'École Centrale de Lyon	106
1.4	Conclusion	107

1.1 Introduction

Nous avons proposé une interprétation du vieillissement de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire à partir de la cinétique de la condensation capillaire de ménisques entre les aspérités des billes de verre. Pour avoir une vérification directe de cette interprétation, il faut d'une part mesurer l'évolution temporelle de la force d'adhésion entre les grains, d'autre part corrélérer cette force à la condensation capillaire de ponts liquides entre les surfaces. Pour cela, il faut une technique de mesure de la force d'adhésion qui permette de résoudre cette force à l'échelle du rayon de Kelvin : quelques nanomètres à l'humidité ambiante. La prise en compte de cet ordre de grandeur est importante car cet ordre de grandeur rend impossible par exemple une mesure directe avec deux plaques de verre planes en contact l'une sur l'autre. Si on cherche à séparer deux plaques afin de mesurer la force d'adhésion, on observe initialement une force répulsive due à la répulsion élastique des solides. Cette force s'annule progressivement à cause de l'absence de parallélisme entre les surfaces et les ménisques s'évaporent les uns après les autres avant que les deux surfaces soient totalement séparées. Pour mesurer des forces d'adhésion à courte portée, il faut donc utiliser les techniques «classiques» associées aux forces de surface.

1.2 Les méthodes d'investigation des surfaces à nanoéchelle

1.2.1 Introduction

Grâce aux méthodes de mesure qui se sont développées dans les vingt dernières années, l'étude des forces à l'échelle du nanomètre est un domaine en pleine expansion. Il existe essentiellement cinq appareils

Instrument	Nature du contact	Résolution			Applications
		verticale ¹	latérale ¹	force ²	
Microscope à forces atomiques	sphère/plan : rayon de 50nm à 1 µm	0,02 à 10 ⁻⁵	0,1	1 à 0,001	Imagerie de surface Mesure de forces
Nanoindentomètre	trièdre/plan	0,1	500	100	Caractéristique mécanique de la surface
Appareil à forces de surface	cylindre/cylindre ou sphère/plan : rayon centimétrique	0,1	non	10	Mesure de forces
Profilomètre	sphère/plan : rayon de 1 µm	1	100	1000	Imagerie de surface
Microscope tunnel	sphère/plan : rayon atomique	0,001	0,1	non	Imagerie de surface

¹ en nm
² en nN

FIG. 1.1 – Spécifications des techniques de mesures mécaniques à l'échelle du contact.

de mesure fonctionnant à l'échelle du contact : ce sont les microscopes à force atomique, les appareils à force de surface, les nanoindentomètres, les profilomètres classiques et les microscopes à effet tunnel. Les domaines d'utilisation dépendent du type de spécification que présentent ces appareils : résolution, sensibilité latérale, fréquence d'utilisation. Le tableau 1.1 précise les caractéristiques de ces appareils [69, 71]. Leurs applications sont variées comme l'indique le tableau 1.1. Si tous ces appareils sont très importants en tribologie, seul le microscope à force atomique et l'appareil à force de surface permettent de mesurer des forces.

1.2.2 Nécessité d'une grande raideur

Les mesures de forces sont en général fondées sur la déflexion d'un corps d'épreuve élastique. Israelevili *et al.* [97, 90] ont mis en évidence l'importance de la raideur de corps d'épreuve appelé *cantilever* pour étudier des forces d'interactions attractives importantes. La figure 1.2 représente la forme d'une force d'interaction typique entre deux surfaces présentant une partie attractive à grande distance (van der Waals, électrostatique ...) et une partie de répulsion élastique des surfaces à courte distance. Si une des surfaces est fixe (par exemple la sphère) et que l'autre surface est suspendue à un ressort de raideur k , alors, à l'équilibre, l'équation

$$F(h) = k(h - h_0) \quad (1.1)$$

est vérifiée. La stabilité vis à vis d'un déplacement dh peut-être très simplement analysée. La force de rappel résultant d'un tel petit déplacement est $F(h + dh) - k(h + dh - h_0) \simeq (dF/dh - k)dh$. On en déduit donc que les régions telles que $dF/dh < k$ sont des régions de stabilité mécanique des surfaces en interaction alors que $dF/dh > k$ sont des régions instables. Les zones instables apparaissent ainsi en

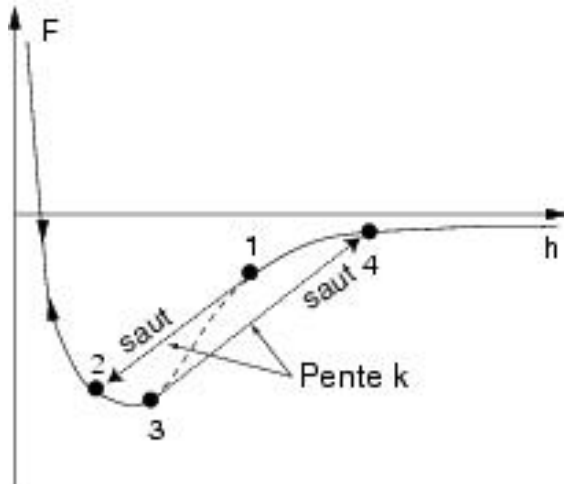


FIG. 1.2 – Courbe $F(h)$ hypothétique présentant une attraction à grande distance et une répulsion à courte distance. Si une des surfaces est suspendue à un ressort de raideur k , inférieure au gradient de force maximum entre les surfaces dF/dh , il existe un régime d'instabilité.

pointillé sur la figure 1.2. On a donc intérêt, pour des études de forces attractives, à avoir une raideur de *cantilever* aussi grande que possible afin de s'affranchir de ces instabilités et éviter les zones «fantômes» dans les courbes de mesure des force de surface.

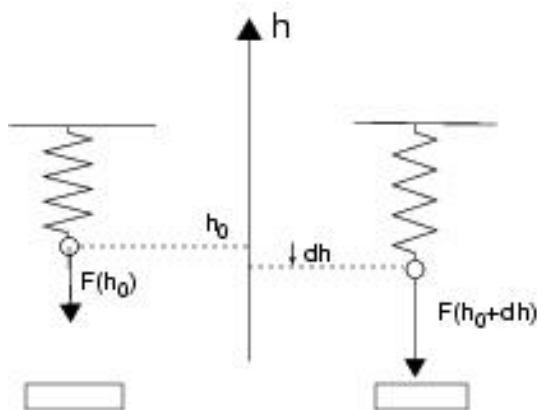


FIG. 1.3 – Instabilité mécanique du Cantilever.

1.2.3 Le microscope à force atomique

Le microscope à force atomique a été développé par Binnig *et al.*[15, 14] pour visualiser à l'échelle atomique des surfaces non conductrices. C'est un instrument mécano-optique qui détecte des forces au niveau atomique (\approx pN) grâce au mouvement d'une petite lame élastique (*cantilever* ou levier) très sensible terminée par une pointe de faible rayon de courbure (typiquement quelques dizaines de nanomètres, figure 1.4). Un détecteur mesure le déplacement relatif de cette lame lorsqu'on rapproche l'échantillon solide de la pointe. La mesure du déplacement de la pointe peut être effectuée de différentes façons : technique capacitive, déflexion optique, diode laser, interférométrie optique. La résolution de la mesure de la déflexion de la pointe est de l'ordre de 0,1 nm.

Dans le mode contact, la pointe est en contact direct avec la surface à explorer. Quand celle-ci se déplace, un changement de topométrie modifie la déflexion du levier. Le faisceau laser arrivant sur la pointe et étant réfléchi sur une photodiode à quadrants, la déflexion du levier peut être déduite de la différence

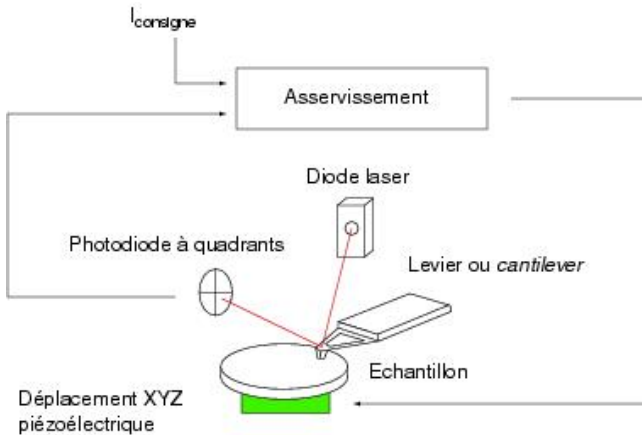


FIG. 1.4 – Principe de fonctionnement d'un AFM

d'intensité électrique traversant les photodiodes. Les leviers utilisés ayant des raideurs de 1 N/m ou moins, et les déplacements pouvant être mesurés à mieux que 1 μm , la résolution atteinte est meilleure que 0.1 nN. Pour faire des images topographiques, on asservit la position de l'échantillon afin de travailler à déflexion du levier d'AFM constante.



FIG. 1.5 – Photographie d'une pointe d'AFM.

Le microscope à force atomique est un appareil commercial, dont l'ergonomie a été soignée pour permettre des mesures les plus aisées possibles. Néanmoins, pour ce qui est de la mesure de forces attractives à courtes portées telles que celles dues aux ménisques de condensation capillaire, cet appareil est limité car la raideur du cantilever conduit dans le cas d'interactions attractives à une instabilité mécanique. On doit alors se contenter de mesurer des forces d'arrachement. D'autres problèmes interdisent l'utilisation de ce type d'appareils pour étudier la cinétique de la condensation capillaire. En premier lieu, les temps de mesure sont très courts : il n'est pas possible en pratique de mesurer, avec ce type d'appareil, l'évolution de la force d'adhésion sur des temps de contact variant sur une échelle logarithmique en raison des problèmes de dérive des composants. Par ailleurs, la connaissance de la distance précise est limitée par l'étalonnage des éléments piézoélectriques. Enfin, l'interprétation quantitative des mesures ne peut se faire aisément que si la géométrie de la pointe est bien déterminée. Des équipes se sont affranchies de ce problème en collant une microsphère sous la pointe du levier. On étudie alors la force entre une sphère connue et un substrat. Enfin, la dernière limitation de ces appareils est que la connaissance de la distance précise entre les surfaces est limitée par la linéarité et l'hystérésis des éléments piézoélectriques utilisés.

1.2.4 Les appareils à force de surface : approximation de Derjaguin

Il est possible de relier le profil de force $F(D)$ entre deux surfaces courbes à l'énergie libre d'interaction par unité de surface $W(D)$ qui existe entre deux surfaces planes dans la limite où la courbure des surfaces

est grande devant la portée des interactions [96, 43]. Supposons en effet que nous disposons de deux sphères

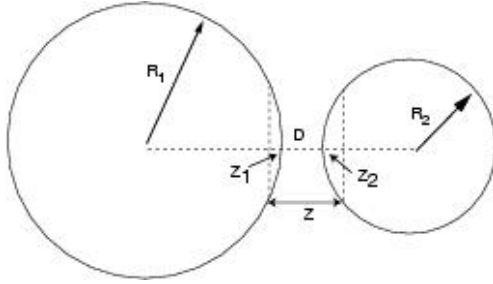


FIG. 1.6 – *Approximation de Derjaguin. La figure exagère la distance entre les sphères qui est faible devant les deux rayons R_1 et R_2 .*

de grands rayons R_1 et R_2 séparées par une petite distance D (figure 1.6). Dans cette limite, la force s'exerçant entre les deux surfaces peut s'obtenir par intégration des forces s'exerçant entre des petites régions des surfaces en regard l'une de l'autre. Ceci est vrai à condition que la portée de l'interaction soit petite devant R_1 et R_2 . La force nette résultante entre les deux sphères est alors :

$$F(D) = \int_{z=D}^{z=\infty} 2\pi x dx f(z)$$

où $f(z) = -dW/dz$ est la force normale par unité de surface entre deux surfaces planes. En utilisant l'approximation parabolique : $x^2 = 2R_1z_1 = 2R_2z_2$, on a alors :

$$F(D)_{sphère} = 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} W(D) \quad (1.2)$$

Dans le cas particulier de l'interaction sphère-plan, l'équation (1.2) devient égale à (1.3) :

$$F(D)_{sphère} = 2\pi R W(D) \quad (1.3)$$

Ainsi, pour une machine à force de surface, la mesure de la force d'interaction entre les surfaces est directement proportionnelle à l'énergie d'interaction par unité de surface entre des surfaces planes. Par conséquent, le fait que les machines à force de surface soient plus raides que les microscopes à force atomique diminue leur résolution en force mais cet effet est compensé par le fait que la force mesurée est proportionnelle au rayon de courbure de la sphère (équation 1.3). La mesure intègre donc les interactions sur une zone latérale importante. Ce résultat, connu sous le nom d'«approximation de Derjaguin», est important du point de vue des quantités mesurées puisque, pourvu que les mesures soient faites à l'équilibre thermodynamique, on obtient une information indépendante de l'échelle latérale de la mesure.

1.3 Technologie des appareils à force de surface

Nous avons développé au laboratoire une machine à force de surface. Avant de développer au chapitre suivant la description de l'appareil construit et ses caractéristiques, il est intéressant de revenir sur la description des machines de forces déjà existantes pour souligner les particularités de l'appareil construit et d'insister sur l'intérêt que revêt la construction d'une nouvelle machine de force.

1.3.1 La machine à force de surface à lames de mica

Historique

Tabor et Winterton [147] et Israelachvili et Tabor [98, 95, 100] ont développé plusieurs générations d'appareils de mesure des forces d'interaction entre des surfaces de mica lisses à l'échelle atomique, dans l'air et dans le vide, pour des distances de séparation atteignant 1000 nm. Ces techniques ont été ensuite adaptées pour permettre des mesures dans des liquides. Les figures (1.7) et (1.8) représentent respectivement le schéma d'un appareil à force de surface de type MarkIII ainsi qu'une photographie du même appareil.

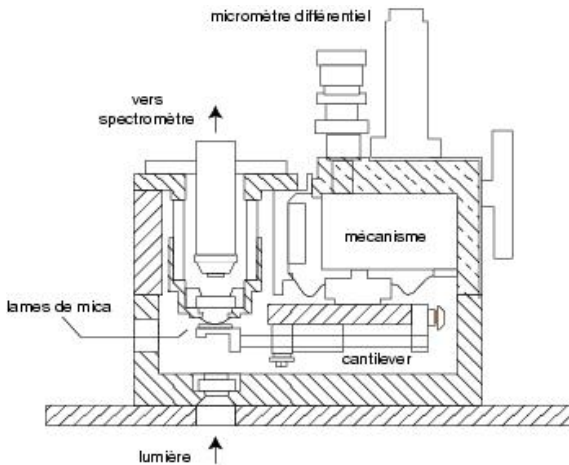


FIG. 1.7 – Schéma d'un appareil à Forces de Surfaces du type Mark III.

Le SFA contient deux feuilles de mica de deux à quatre micromètres d'épaisseur, lisses à l'échelle atomique (figure 1.10) sur lesquelles on a évaporé une couche mince d'argent d'environ 500 Å. Ces feuilles sont ensuite collées sur des cylindres de silice. Cette géométrie en cylindres croisés, localement équivalente à la géométrie sphère-plan, permet de s'affranchir du problème délicat du réglage du parallélisme de deux surfaces à l'échelle de l'angström. Une fois en position dans l'appareil, on envoie une lumière blanche à travers les deux surfaces. Le rayon émergent est focalisé sur la fente d'entrée d'un spectromètre à réseau. De la position et la forme des franges colorées on déduit la distance entre les surfaces avec une résolution de l'ordre de 0,1 nm, la forme exacte des surfaces et l'indice de réfraction du liquide entre les surfaces. C'est la méthode des Franges d'Égal Ordre Chromatique (FECO) décrite ci-après. La distance entre les surfaces est modifiée grâce à trois dispositifs : une vis d'approche grossière qui permet d'approcher les surfaces à environ 1 μm , une vis qui, *via* un ressort, permet d'approcher les surfaces à environ 10 nm et enfin une céramique piézoélectrique en forme de cylindre permet de modifier la position des surfaces à 0,1 nm près grâce à une sensibilité de 1 nm/V.

Pouvant à la fois modifier la distance entre les surfaces et la mesurer indépendamment, la mesure de force devient simple (figure 1.9). La force est mesurée en imposant une contraction ou une dilatation au cristal piézoélectrique. Les surfaces sont initialement distantes de D_0 et sont soumises à une force $F(D_0)$. Le cristal est alors dilaté pour rapprocher les surfaces de $\Delta D_P = D - D_0$, ce qui conduit à une variation ΔD_S de la distance entre les surfaces. La force $F(D)$ est alors $F(D) = F(D_0) + k(\Delta D_P - \Delta D_S)$ où k est la raideur étalonée du ressort supportant les cylindres. Typiquement, la raideur k de la lame varie entre 50 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ et 50000 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$. La sensibilité en force résultante est donc comprise entre $5\cdot 10^{-9}$ N et $5\cdot 10^{-6}$ N.

Une fois que la force $F(D)$ est mesurée pour deux surfaces de courbure R , la force entre deux surfaces

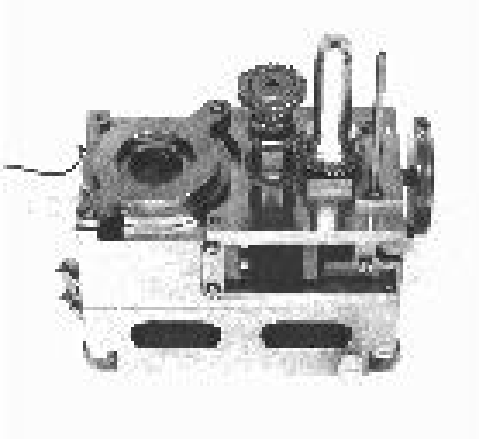


FIG. 1.8 – Photographie d'un appareil à Forces de Surfaces de type Mark III.

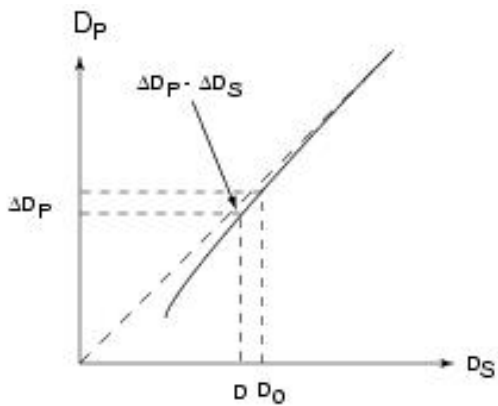


FIG. 1.9 – Principe de la mesure de force sur une machine de force "classique". Pour fixer les idées on a représenté une force répulsive.

de rayons de courbure différents peut être déduite. $F/2\pi R$ étant, dans l'approximation de Derjaguin, égale à l'énergie par unité de surface d'interaction entre des surface planes.

Bien que le mica, du fait de sa capacité à être clivé, présente un grand intérêt pour les études en machine de forces, il est très intéressant de pouvoir utiliser d'autres surfaces avec des propriétés physiques et chimiques différentes. Ainsi Horn *et al.* [89, 88] ont montré la possibilité d'utiliser des surfaces de silice soufflées ou des substrats de saphir. De nombreuses études ont aussi été faites en plaçant diverses couches sur les surfaces de mica qui ne sont plus alors que des substrats.

La méthode des Franges d'Égal Ordre Chromatique

Cette méthode de mesure de distance pour des films fins, appliquée aux machines de forces, est décrite par Israelachvili dans [95]. La méthode de mesure par interférences à ondes multiples permet, en effet, de mesurer à la fois des épaisseurs et des indices de réfraction de films minces. Par film, on entend alors n'importe quel milieu transparent comme un film de liquide, une membrane mince une monocouche. On utilise des lames de mica argentées (un grand coefficient de réflexion r est nécessaire) qui doivent être d'épaisseur constante sur toute la surface de mesure et aussi lisses que possible. Le mica müscovite est alors le matériel idéal puisqu'il se clive aisément pour donner des surfaces lisses à l'échelle atomique et sans marche sur des surfaces allant jusqu'à 10 cm^2 . Les deux lames de mica, une fois collées sur leurs supports, sont mises en regard et de la lumière blanche est envoyée à travers les lames. Seules certaines longueurs d'onde peuvent passer à travers l'interféromètre. La lumière émergente est alors analysée par un spectrographe. Les franges qui apparaissent sont appelées «Franges d'Égal Ordre Chromatique» (FECO).

Pour un film transparent d'épaisseur d et d'indice de réfraction n_3 placé entre deux épaisseurs de mica d'épaisseur e et d'indice de réfraction n_1 , la condition pour obtenir des interférences constructives à la sortie de l'interféromètre est :

$$\tan(kn_3d) = \frac{(1 - r^2) \sin(2kn_1e)}{2r - (1 + r^2) \cos(2kn_1e)} \quad (1.4)$$

où $r = (n_1 - n_3)/(n_1 + n_3)$ est le coefficient de réflexion en amplitude de l'onde, k le module du vecteur d'onde. Dans le cas où $d = 0$, les deux feuilles sont en contact. Le terme de gauche de l'équation 1.4 s'annule. On a alors :

$$2kn_1e = n\pi, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Si nous étudions plus particulièrement la frange d'ordre n à λ_0 , on a :

$$2n_1e = n\lambda_0/2 \quad (1.5)$$

Si les feuilles de mica sont maintenant séparées par une distance d , cette frange est déplacée de $\Delta\lambda_n$ tel que : $\Delta\lambda_n = 2dn_1/n$ pour les franges d'ordre pair, et $\Delta\lambda_n = 2dn_3^2/nn_1$ pour les franges d'ordre impair. On peut se faire une idée intuitive de la raison pour laquelle les franges d'ordre pair et impair se décalent différemment lorsqu'on écarte les surfaces : les modes d'ordre pair ont un nœud de vibration au centre et sont donc par conséquent peu sensible à la vitesse de l'onde au centre.

On déduit alors qu'en séparant les deux feuilles de mica le décalage en longueur d'onde des franges d'ordre pair et impair sera en général différent : les franges d'ordre impair sont indépendantes de n_3 et donnent directement d , les franges d'ordre pair donnent alors n_3 . La précision des équations précédentes

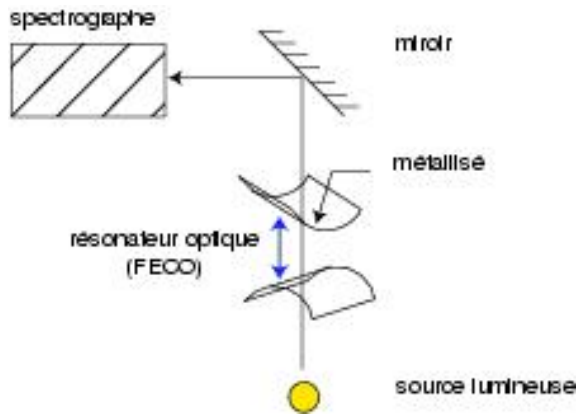


FIG. 1.10 – Capteur interférométrique à ondes multiples. L'espace entre les deux surfaces semi-réfléchissantes constitue une cavité résonnante.

dépend de d et des valeurs relatives de n_1 et n_3 et décroît en général lorsque d augmente. On peut revenir à la relation 1.4 dans le cas des grandes distances. Ce calcul [95] du décalage des franges présente de nombreux raffinements qui tiennent éventuellement compte de la dissymétrie des substrats, des couches d'argent trop importantes [90]...

SFA en cisaillement : possibilité de mesures de rhéologie

S. Grannick [109, 124, 132, 133, 145, 3] a développé, sur la base des capteurs existant, un SFA qui permet de mesurer la réponse en cisaillement de couches nanométriques. Les surfaces sont séparées par des distances de l'ordre d'une taille moléculaire (épaisseur de liquide inférieure à 10 nm). Les forces de cisaillement imposées peuvent varier en amplitude et en fréquence dans une large gamme (0,03-60 Hz pour la fréquence et 0,1-100 nm pour l'amplitude) pour permettre d'atteindre une grande étendue de taux de cisaillement.

La mesure du cisaillement est réalisée grâce à un bimorphe piézoélectrique : on forme une pièce rectangulaire mince en collant deux épaisseurs de matériau piézoélectrique : lorsqu'on applique une tension sur l'une des couches (l'émetteur), elle se déforme et on mesure la tension (donc la contrainte) qui apparaît sur l'autre tranche de matériau piézoélectrique. On peut même, grâce à cet appareil, faire varier la contrainte au cours d'une expérience, ce qui est important pour l'étude des fluides à seuil par exemple. Les feuilles

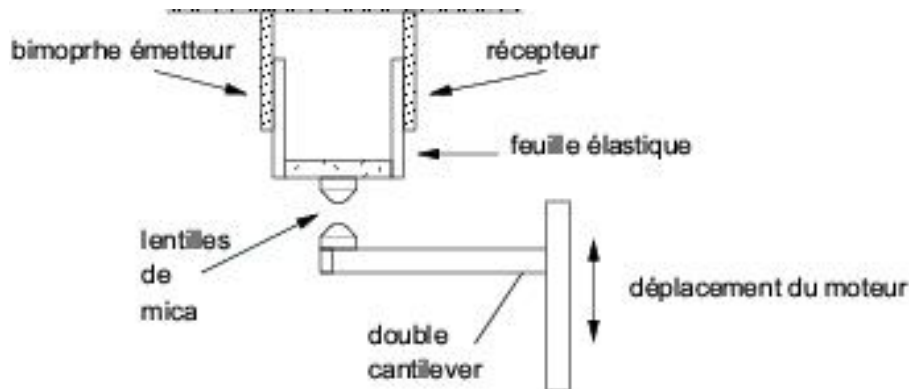


FIG. 1.11 – Schéma de principe du SFA en cisaillement.

élastiques entre la lentille de mica et le bimorphe représentées sur le schéma 1.11 permettent de réduire la

raideur.

1.3.2 La machine de forces de l'École Centrale de Lyon

Une machine utilisant plusieurs capteurs capacitifs a été construite à l'École Centrale de Lyon [153] par A. Tonck, J.-L. Loubet et J.-M. Georges. Notre machine étant assez proche de cette machine, nous rappelons son principe de fonctionnement, ce qui nous permettra de mettre en avant les originalités de la machine développée pendant cette thèse.

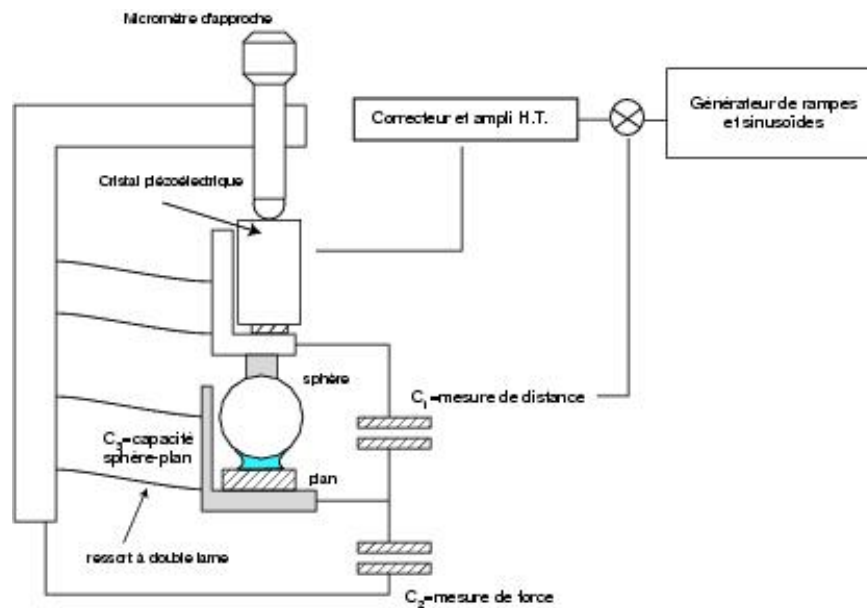


FIG. 1.12 – Schéma de principe du fonctionnement du SFA à capteurs capacitifs.

Capteurs de déplacement capacitifs

La machine de forces de l'École Centrale de Lyon [153, 154] utilise deux capteurs de déplacement capacitifs. Un capteur sert à mesurer la distance entre la sphère et le plan avec une résolution de l'ordre de l'angström, l'autre capteur mesure la déflexion du *cantilever* portant le plan par rapport au bâti de la machine pour connaître la force d'interaction sphère-plan *via* la relation $F = kx$ où k est la raideur du *cantilever* porte-plan. En fait, contrairement aux machines à lames de mica, ce n'est pas directement la distance entre les deux surfaces D qui est mesurée mais le déplacement relatif h de la sphère et du plan. La distance D est donc connue à une distance h_0 près. L'utilisation d'un capteur de déplacement permet en particulier de s'affranchir de l'hystérésis et des non linéarités des actionneurs de déplacement piézoélectriques.

Pour mesurer les distances, des capteurs capacitifs sont utilisés : les armatures des condensateurs sont reliées à un circuit électrique oscillant de type LC. La pulsation des oscillations est : $\omega = 1/\sqrt{LC}$. Ainsi, comme $C = \epsilon_0 S/h$, où S est la surface des électrodes, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. On obtient :

$$h = L\epsilon_0 S\omega^2$$

Pour des petites variations autour de la distance nominale, cette relation peut être linéarisée, ce qui donne : $\Delta h \approx 6,28 \cdot 10^{-11} \Delta \omega$ pour une fréquence nominale de 5 Mhz, une distance nominale entre les armatures de $100 \mu\text{m}$ et une surface d'armature de 7 cm^2 . Les variations de fréquence sont mesurées par comptage ou grâce à un convertisseur fréquence-tension.

Le capteur de force utilisé est du même type. Dans le cas des mesures de forces nécessitant une grande raideur et une grande précision, la distance inter-armatures est réduite à $10 \mu\text{m}$. Dans ce cas, la résolution du capteur capacitif est de 1 pm soit, pour une raideur nominale de *cantilever* de 4000 N.m^{-1} , une résolution en force de 4 nN .

Cette machine permet de faire des mesures hydrodynamiques par superposition d'une petite oscillation de la sphère au déplacement quasistatique imposé. On mesure alors la réponse linéaire de l'ensemble sphère-plan-milieu interstitiel.

1.4 Conclusion

Les machines à force de surface sont donc un moyen très privilégié de mesurer des interactions à petite échelle. Il n'existe pas commercialement de SFA permettant d'étudier des forces d'adhésion entre surfaces rugueuses en présence d'une vapeur susceptible de se condenser. J'ai donc construit pendant cette thèse une machine à force de surface qui permet de mesurer ces forces d'adhésion à l'échelle du nanomètre. Le prochain chapitre décrit en détail le cahier des charges que nous nous sommes fixé, la machine que nous avons construite ainsi que ses performances et procédures de calibration.

Chapitre 2

Réalisation d'un appareil à forces de surfaces

Sommaire

2.1	Introduction	109
2.2	Principe	110
2.3	Chaîne d'acquisition des données	112
2.4	Mesure de forces	114
2.4.1	Principe	114
2.4.2	Capteur interférométrique de déplacement	114
2.4.3	Performances	118
2.4.4	Raideur statique et réponse dynamique	119
2.5	Capteur de déplacement capacitif	123
2.5.1	Principe	123
2.5.2	Étalonnage	125
2.5.3	Bruit électronique et dérives sur les mesures statiques	126
2.5.4	Forces parasites dues à la capacité de mesure	127
2.5.5	Mesures dynamiques	128
2.6	Environnement et performances de la machine	133
2.6.1	Les tables anti-vibration à flux laminaires	133
2.6.2	Construction d'une table anti-vibration	134
2.6.3	Performances de la machine de force	135
2.7	Conclusion	136

2.1 Introduction

Le chapitre précédent a révélé combien les techniques de mesure de forces à l'échelle nanométrique se sont développées depuis plusieurs années. Certains appareils à force de surface sont disponibles commercialement mais la plupart des équipes développent leur propre appareil, éventuellement sur la base d'un appareil commercial. L'objectif est à chaque fois de concevoir un appareil adapté à des études spécifiques.

Au laboratoire, nous avons construit avec Jérôme Crassous un appareil de force original dans le but de pouvoir étudier des forces d'adhésion et des études de rhéologie à l'échelle nanométrique (*nanorhéologie*). Ces études doivent pouvoir se faire en présence de vapeur d'eau ou avec tout liquide volatil peu corrosif.

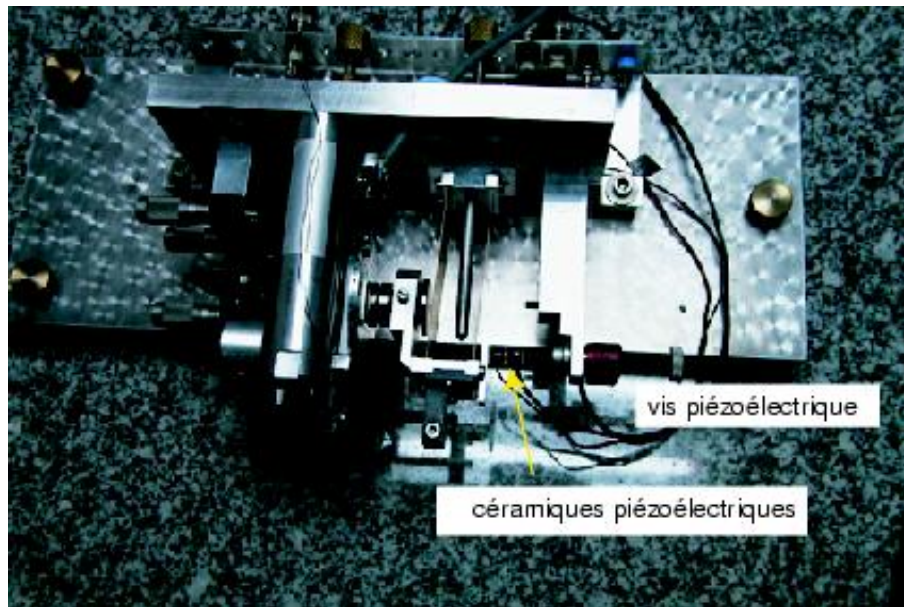


FIG. 2.1 – Photographie de la machine à force de surface construite au laboratoire.

En conséquence, l'appareil de mesure de forces que nous avons développé a les caractéristiques suivantes :

- grande raideur pour éviter les instabilités mécaniques (1.2.2),
- possibilité d'utiliser des substrats solides opaques ou de faible rugosité,
- possibilité de mesures dynamiques,
- possibilité de travailler en présence de vapeur de liquides volatils.

Certaines de ces caractéristiques, se rencontrent dans des machines existantes mais aucune machine ne présente couramment ces trois qualités en même temps. L'objectif de ce chapitre est d'expliquer en détail le fonctionnement de l'appareil construit au Département de physique des matériaux et à l'École normale supérieure de Lyon afin de comprendre le principe, les performances et l'originalité de ce prototype.

2.2 Principe

La figure 2.2 reproduit le schéma de principe de l'appareil à force de surface développé pendant cette thèse. Cet instrument permet de mesurer les interactions statiques et dynamiques entre deux surfaces macroscopiques séparées par pont liquide, par un gaz ou en contact.

Durant cette thèse, nous avons utilisé des surfaces sous forme de sphère ou de plan plutôt que la traditionnelle géométrie en cylindres-croisés bien que cette configuration soit tout à fait utilisable mais cette géométrie s'adapte plus particulièrement à l'étude de surfaces facilement clivables telles que les surfaces de mica, les surfaces de carbone ou encore les surfaces très fines comme la silice soufflée. Nous ne voulions pas être limités à ces surfaces et nous avons donc préféré étudier la géométrie sphère-plan localement

équivalente à la géométrie plan-plan *via* le théorème de Derjaguin que nous avons déjà évoqué.

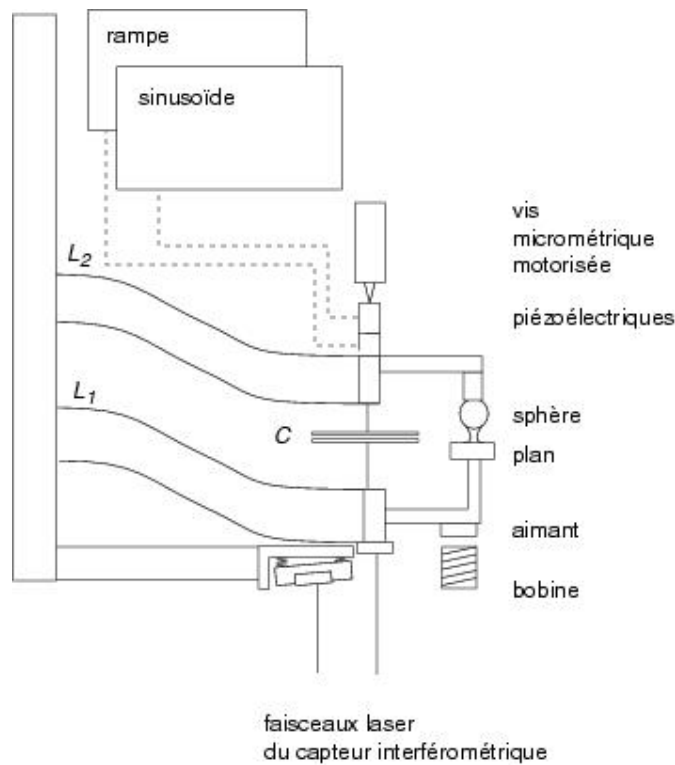


FIG. 2.2 – Schéma de principe de l'appareil à force de surface construit au laboratoire. L'appareil est articulé autour des deux cantilevers L_1 et L_2 . Le cantilever L_1 assure le guidage en translation du plan et ses déformations sont proportionnelles à la force F auquel il est soumis. Le cantilever L_2 assure le guidage en translation de la sphère.

Afin d'assurer correctement le guidage en translation des surfaces, celles-ci sont chacune solidaires d'un système de guidage en translation formé d'un parallélogramme déformable. Par la suite on appellera L_1 le cantilever solidaire du plan et L_2 le cantilever solidaire de la sphère. Le rayon R des sphères utilisées est compris typiquement entre 1 et 5 mm. Le mouvement relatif des surfaces est obtenu par trois dispositifs en série. Dans un premier temps, une vis piézoélectrique Newfocus [93] (8321 Newfocus MRA actuator) permet une approche grossière des surfaces à un ou deux microns avec un pas de 40 nm. Ces moteurs présentent un temps de réponse inférieur à la milliseconde, ils supportent des charges importantes (22 N) et permettent de maintenir le positionnement sans appliquer de tension, ce qui permet de diminuer le bruit dû aux alimentations lors des phases de mesure. Ensuite, une première céramique piézoélectrique permet une approche des surfaces à vitesse variable (entre $0,01$ et $10 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$) sur une course de $5 \mu\text{m}$ et une sensibilité de 5 nm/V . Enfin, une seconde céramique permet d'imposer une vibration sinusoïdale de faible amplitude à la sphère afin d'accéder à la fonction de transfert mécanique de l'ensemble constitué des deux surfaces et du milieu interstitiel.

Un capteur capacitif dont le principe est décrit au paragraphe 2.5 permet de mesurer la distance relative h entre les supports des deux surfaces. C'est le fait de mesurer la distance en dehors de la zone de contact qui permet de s'affranchir de l'utilisation de substrats transparents qui sont les surfaces classiquement utilisées dans les machines de forces. Un capteur interférométrique permet de mesurer la déformation élastique du

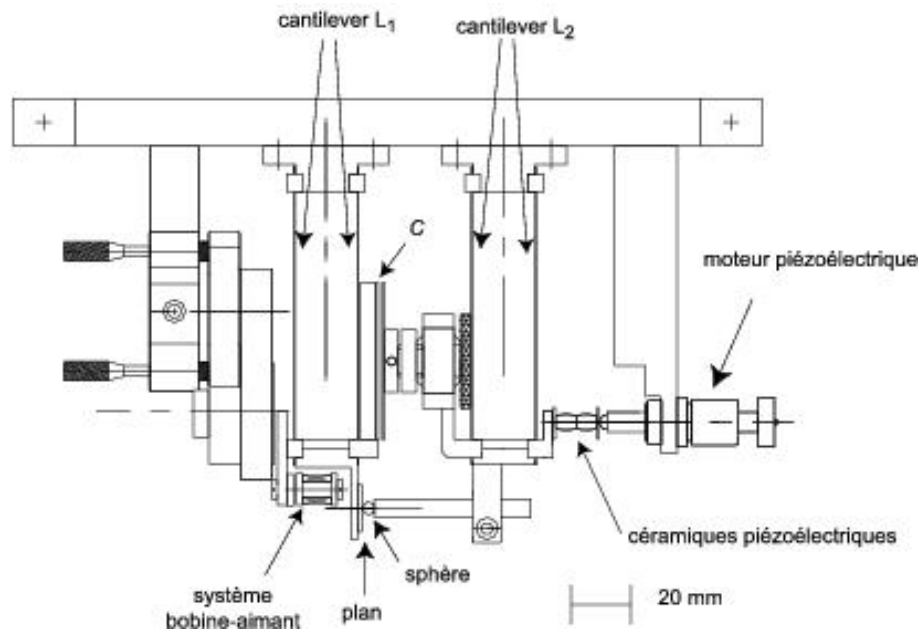


FIG. 2.3 – Plan mécanique de l'appareil à force de surface développé au laboratoire

support du plan et donc la force F qu'il subit.

Le schéma de principe (figure 2.2) et la photographie de l'expérience (figure 2.1) permettent de fixer les idées. La machine de force est posée sur un support métallique dont les dimensions sont : 250×400 mm. La hauteur de la machine est 120 mm.

2.3 Chaîne d'acquisition des données

Les capteurs électroniques dont le fonctionnement et les performances sont décrits dans la suite de ce chapitre fournissent des tensions analogiques fonctions des données qu'ils mesurent : déflexion du *cantilever* L_1 pour la mesure de la force et déplacement relatif de la sphère et du plan. Ces tensions sont acquises grâce à une carte d'acquisition 16 bits (figure 2.4) Hewlett-Packard HPe1415a, montée sur un châssis VXI HPe1421a.

Cette carte d'acquisition permet de commander le piézoélectrique d'approche de surfaces¹. Le facteur de conversion du piézoélectrique est 5 nm.V^{-1} . La tension reçue par la céramique est la tension de commande réalisée par une sortie en tension de la carte d'acquisition sur un calibre $+5\text{V}/-5\text{V}$ amplifiée par l'alimentation Physik Instrumente P-863.0 de gain 150 et de bruit inférieur à 10 mV.

Le piézoélectrique chargé d'imposer un déplacement harmonique de la sphère est directement relié à la source d'une détection synchrone numérique Stanford Research SR830DSP. Cette détection synchrone enregistre le signal délivré par le capteur capacitif, proportionnel au déplacement relatif de la sphère et du plan. Une autre détection synchrone, dont le signal de référence est le signal excitant le mouvement sphère-plan, acquiert le signal électrique représentant la force exercée sur le plan (paragraphe 2.4.4).

L'acquisition et le traitement des données sont automatisée grâce au logiciel HPVee².

1. Mini translator P-249.10 de Physik Instrumente. Déplacement maximum sans contrainte appliquée $5 \mu\text{m}$, raideur $2 \cdot 10^7 \text{ N.m}^{-1}$. Tension minimale de -1000 V .

2. Désormais Agilent Vee

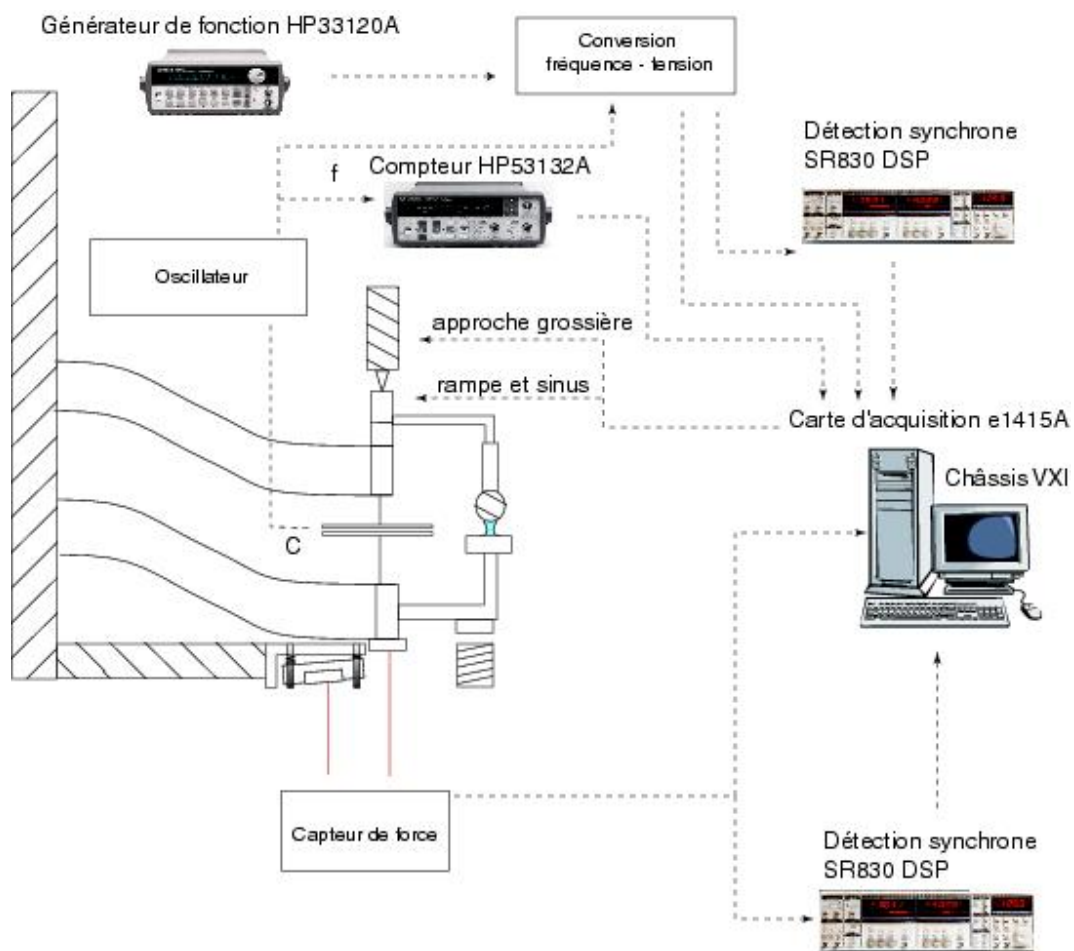


FIG. 2.4 – Schéma de l'acquisition automatique des données.

2.4 Mesure de forces

2.4.1 Principe

Comme il l'a déjà été dit, le plan est monté sur un bilame élastique dont la déflexion est proportionnelle à la force qui s'exerce sur le plan.

2.4.2 Capteur interférométrique de déplacement

Principe

La mesure de la déflexion du bilame L_1 repose sur une mesure interférométrique avec un interféromètre de Nomarski (appelé aussi interféromètre différentiel) [120]. On utilise les interférences entre deux faisceaux lumineux, correspondant aux deux polarisations perpendiculaires de la lumière, qui se réfléchissent, l'un sur un miroir lié à l'extrémité du bilame dont on veut mesurer le déplacement, l'autre sur un miroir de référence (figure 2.5). Cet interféromètre a déjà été utilisé pour mesurer des forces sur des microscopes à force atomique par Schonberger (1989) [143, 39, 77] ou des mesures de rugosité à petites échelles [112].

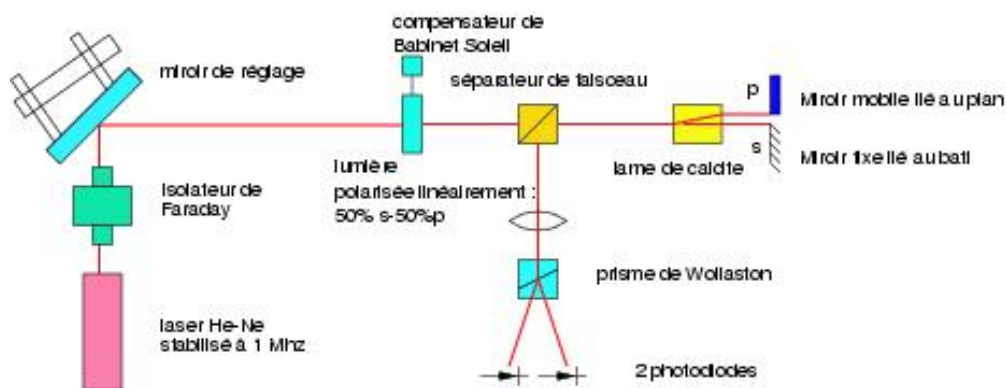


FIG. 2.5 – Interféromètre de Nomarski.

La lumière utilisée est celle d'un laser Melles Griot He-Ne de 1,5 mW stabilisé à 1 MHz de référence 05STP903.³ Elle passe à travers un isolateur de Faraday⁴ qui évite que des réflexions parasites soient réinjectées dans le laser et polarise la lumière à 45° des lignes neutres d'un cristal de calcite⁵. En sortie de la calcite, deux faisceaux d'égale intensité, correspondant aux polarisations s et p arrivent sur les deux miroirs. Afin de minimiser l'influence des fluctuations d'indice de l'air, les miroirs doivent être les plus

3. La fréquence nominale de ce laser est 473,61254 THz. Le mode est le mode TEM₀₀. La polarisation de sortie est linéaire et en mode stabilisation de fréquence, en régime permanent, la stabilité de fréquence est typiquement de 0,8 MHz sur une heure

4. Isolateur conoptics modèle 712A commercialisé par la société optilas sans compensateur qui atteint 92% de transmission et 40 dB d'extinction des faisceaux parasites. Un isolateur de Faraday est constitué d'un bloc de verre soumis à un champ magnétique entre deux polariseurs de Glan à 45°. Soumis au champ magnétique, le verre est un milieu à pouvoir rotatoire (c'est l'effet Faraday découvert en 1845). Le champ magnétique est choisi de sorte de faire tourner le plan de polarisation de la lumière incidente de $\pi/4$. Un faisceau dans le sens du retour subit ainsi deux rotations de $\pi/4$ et est donc arrêté.

5. Séparateur de polarisation Melles Griot 03PPD001/A. La lame de calcite est taillée de telle sorte que la déviation entre les deux polarisations incidentes perpendiculaires soit maximale. Ainsi, pour une lame de calcite de 26 mm de long, les deux faisceaux de sortie sont séparés de 2,7 mm.

proches possible de la sortie de la lame de calcite car ce n'est que dans la partie où les faisceaux sont séparés qu'ils sont sensibles à de telles variations. Après réflexion sur les miroirs, la lumière se recombine : les polarisations s et p ayant fait des trajets différents, la lumière revient polarisée elliptiquement. On note Φ le déphasage entre les deux faisceaux au retour. On peut mesurer $\Phi = 4\pi x/\lambda$ (la différence de marche due au déplacement x d'un des miroir est $2x$ à cause de l'aller-retour) au retour de la lumière en faisant une étude de l'ellipticité de la vibration obtenue. La vibration elliptique obtenue passe dans un séparateur de faisceau⁶ (une lame semi-réfléchissante) et est envoyée à travers une ligne d'analyse. L'analyse de l'état de polarisation de la lumière se fait par interférence entre les vibration s et p , ce qui transforme le déphasage en contraste. La ligne d'analyse est ainsi constituée d'un prisme de Wollaston⁷ dont les lignes neutres sont à 45° de celles de la calcite pour assurer une combinaison entre les deux vibrations. Les deux états de polarisations à la sortie du Wollaston sont notés s' et p' . L'intensité lumineuse de ces deux faisceaux est convertie en deux signaux électriques V_1 et V_2 par deux photodiodes⁸. Là-encore, les deux photodiodes sont placées le plus proche possible du quartz de Wollaston afin de s'affranchir au maximum des fluctuations d'indice de l'air. Les signaux fournis par les photodiodes sont :

$$\begin{aligned} V_1 &= (RS/4)[I_s + I_p + 2\sqrt{I_s I_p} \cos(\Phi + \psi + \alpha)] \\ V_2 &= (RS/4)[I_s + I_p - 2\sqrt{I_s I_p} \cos(\Phi + \psi + \alpha)] \end{aligned} \quad (2.1)$$

où I_s (I_p) est l'intensité lumineuse réfléchiée par les miroirs, S est la réponse des photodiodes ($0,5 \text{ A.W}^{-1}$), R est le gain du convertisseur intensité-tension et α un décalage de phase inconnu dû à la différence de marche liée à la traversée de la lame de calcite, à la présence du prisme de Wollaston. ψ est le déphasage dû au compensateur de Babinet. Une simple opération de sommation, soustraction et division analogique permet d'obtenir :

$$V_{opt} \equiv K \frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2} = KV \cos(\Phi + \psi + \alpha) \quad (2.2)$$

où V est la visibilité qui est comprise entre 0 et 1 et qui, dans notre dispositif, vaut couramment 0,9. et K est un gain (typiquement 10 V) ajusté grâce à un potentiomètre pour permettre d'obtenir un signal électrique compris entre -10 V et $+10 \text{ V}$ ($KV = K' = 10 \text{ V}$). La mesure de V_{opt} , obtenue en divisant la différence des deux intensités par leur somme permet ainsi de s'affranchir des fluctuations d'intensité du laser (sur le laser utilisé, on ne peut asservir à la fois la longueur d'onde et l'intensité du rayonnement).

La tension V_{opt} est ensuite envoyée sur la carte d'acquisition de tensions et sur l'une des détections synchrones.

Grâce à la présence d'un compensateur de Babinet-Soleil, on peut modifier la phase ψ pour travailler au voisinage de l'égalité des éclairagements de telle sorte que la linéarité et la sensibilité soient maximales. Dans ce cas, on a :

$$V_{opt} = K' \sin(\Phi) \simeq K' \Phi \quad (2.3)$$

Ceci donne une idée de la sensibilité maximale que permet le capteur construit, avec la carte d'acquisition utilisée. Pour $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, $K' = 10 \text{ V}$, on obtient une sensibilité de $1,98.10^8 \text{ V.m}^{-1}$. Avec la carte disponible qui numérise le signal sur 16 bits et dont le calibre pleine échelle est 16 V , le pas de digitalisation

6. Prisme Melles Griot référence O3BSL043 ayant une transmission de $50\% \pm 5$ et une absorption inférieure à $0,5\%$.

7. Prisme Melles Griot O3PPW012A qui conduit à des faisceaux de sortie séparés de 20° .

8. Photodiodes Hamamatsu S1336-8BK présentant une grande surface efficace ($5,8 \times 5,8 \text{ mm}$) afin de faciliter le réglage, une photosensitivité de $0,5 \text{ A/W}$ à 960 nm

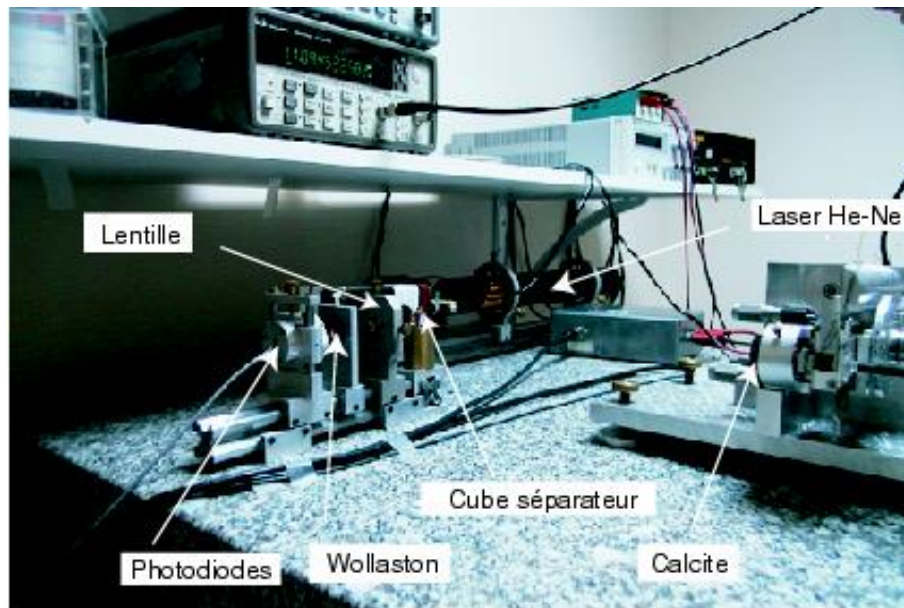


FIG. 2.6 – Photographie du capteur optique. Les différents appareils sont repérés par des flèches.

est environ 0,001 nm. Quand les déplacements du cantilever L_1 deviennent importants devant le quart de la longueur d'onde du laser, il faut utiliser l'équation non linéaire 2.2.

Réglage de l'interféromètre

Le réglage de l'interféromètre est légèrement différent du réglage d'un interféromètre de Michelson classique mais correspond aussi à une phase de réglage d'optique géométrique et à une phase de réglage des interférences. Le réglage se fait en l'absence du compensateur de Babinet-Soleil. Dans un premier temps, il n'y a ni lame de calcite ni prisme de Wollaston.

On règle d'abord l'horizontalité de tous les éléments du montage. Cette étape est une étape purement géométrique qui se fait à l'oeil. On oriente ensuite les polariseurs à l'entrée et à la sortie de l'isolateur de Faraday afin que l'isolation du laser soit réalisée et que la polarisation de la lumière à la sortie de l'isolateur soit environ à 45° de la verticale. Grâce à un miroir de réglage M , on assure la perpendicularité entre le miroir mobile et le faisceau lumineux. On insère ensuite la lame de calcite de façon à ce que les deux faisceaux lumineux issus de la lame de calcite arrivent bien sur les deux miroirs différents. Les lignes neutres de la lame de calcite étant à 45° de la polarisation incidente, les deux faisceaux émergents sont horizontaux. À la sortie du cristal, un faisceau n'est pas dévié et arrive sur le miroir mobile lié au cantilever L_1 ; l'autre faisceau est séparé de 2,7 mm du premier et arrive sur le miroir lié au bâti de la machine. Ce dernier miroir est mécaniquement solidaire de la lame de calcite et peut être orienté grâce à trois vis de réglage. La position moyenne de ce miroir est à quelques millimètres en retrait du précédent miroir pour compenser le déphasage dû à la différence de chemin optique à l'intérieur de la lame de calcite. On insère ensuite le prisme de Wollaston. Si les deux miroirs ne sont pas parallèles, on observe quatre taches lumineuses à la sortie du prisme. Pour régler les lignes neutres à 45° des lignes neutres de la calcite, on tourne prisme de Wollaston autour de son axe de rotation pour obtenir l'égalité de la luminosité des quatre taches.

On obtient des interférences en superposant les taches deux à deux à la sortie du prisme de Wollaston grâce au réglage angulaire fin du miroir fixe. Pour être visibles, les interférences doivent être obtenues en bloquant le miroir mobile. Les franges d'interférences se transforment en anneaux quand le réglage s'améliore. On fait grossir les anneaux jusqu'à obtenir des anneaux centrés sur les deux taches lumineuses. On peut débloquent le miroir mobile. On place ensuite les deux photodiodes en face des deux faisceaux issus du prisme de Wollaston. On insère enfin le compensateur de Babinet-Soleil dont les lignes neutres doivent être parallèles à celle de la lame de calcite (donc horizontales et verticales) et le règle pour avoir environ l'égalité des éclairagements sur les deux photodiodes.

Calibration

En pratique, il existe toujours une légère tension d'offset sur la tension V_{opt} , ce qui fait que la forme mesurée de la tension peut se mettre sous la forme :

$$V_{opt} = \frac{V_{max} - V_{min}}{2} + \frac{V_{max} + V_{min}}{2} \sin\left(\frac{4\pi x}{\lambda}\right) \quad (2.4)$$

La mesure de la déflexion x se ramène donc à la détermination V_{min} et V_{max} puis, connaissant V_{opt} on déduit :

$$x = \frac{\lambda}{4\pi} \arcsin\left(\frac{V_{opt} - V_{max} + V_{min}}{V_{max} + V_{min}}\right) \quad (2.5)$$

Un système bobine-aimant permet d'ajouter une force connue sur le capteur de force. Un aimant est collé en permanence à l'extrémité du *cantilever* L_1 . Une bobine placée en face de cet aimant crée un champ magnétique dont les gradients créent une force qui déplace le cantilever. L'intérêt de l'utilisation d'un système bobine-aimant a été montré par Stewart *et al.* [146] : il est ainsi possible de déplacer des surfaces sur plus de 1 μm , avec une résolution de l'ordre de 0,1 nm sans aucun hystérésis mesurable.

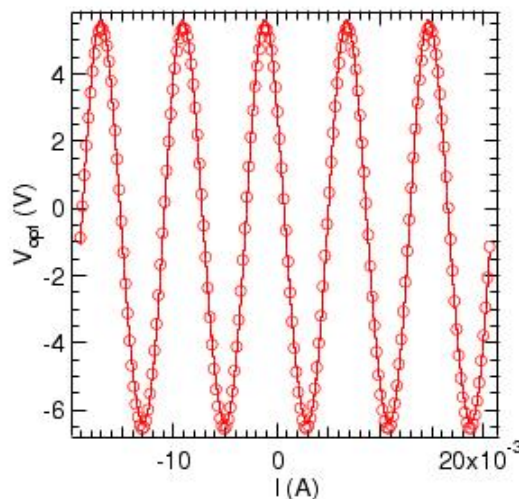


FIG. 2.7 – En trait continu : tension V_{opt} mesurée aux bornes de convertisseur courant-tension monté à la sortie des photodiode en fonction de l'intensité I imposée dans la bobine. Les symboles (o) indiquent le meilleur ajustement V_{opt} avec la formule 2.3.

Pour vérifier la réponse statique du capteur de déplacement, on peut ainsi imposer une rampe en force (c'est à dire une intensité variant linéairement avec le temps sur la bobine) et enregistrer la réponse du capteur de déplacement. On voit qu'il est possible d'ajuster avec une très bonne précision la tension obtenue sur le capteur optique avec une courbe de la forme de celle de 2.3.

Cette première expérience permet de déterminer V_{min} et V_{max} . Ces quantités dépendant de la visibilité du système de frange d'interférence, elles doivent être mesurées à chaque fois que la position du compensateur de Babinet-Soleil est modifiée au cours d'une série d'expérience.

2.4.3 Performances

Statique

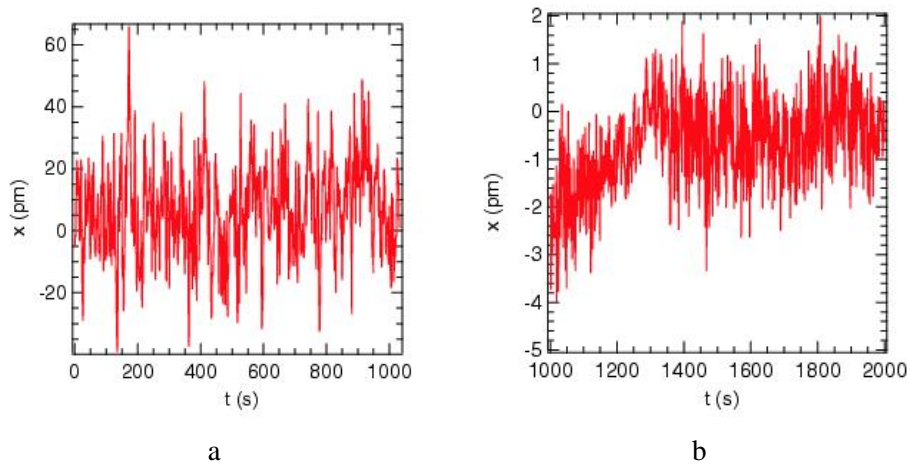


FIG. 2.8 – Enregistrement du bruit statique sur le capteur optique. (a) : Les deux faisceaux issus du cristal de calcite éclairent le même miroir, fixe. (b) : En l'absence de lame de calcite, c'est à dire que les deux polarisations s et p font exactement le même trajet.

Les courbes statiques du capteur optique sont toujours obtenues de la même façon : le signal présenté est un signal acquis tous les centièmes de seconde, filtré avec un filtre analogique à 2 Hz. On fait la moyenne des 100 points acquis pendant une seconde pour avoir un point par seconde.

Les performances du capteur optique en statique, peuvent être mesurées en envoyant les deux faisceaux correspondant aux polarisations s et p sur le même miroir. En se plaçant au voisinage de l'égalité des éclairagements sur les deux photodiodes, c'est-à-dire dans la zone de sensibilité maximum du capteur, on peut enregistrer le signal. Sur la figure 2.8. Dans ces conditions, on obtient un bruit efficace de 15 pm calculé durant 1000 s sur le capteur optique.

En fait, dans cette disposition, l'interféromètre n'est pas réglé correctement, c'est à dire qu'il n'est pas réglé au contact optique et on est donc sensible aux fluctuations de longueur d'onde du laser. Si on supprime la calcite, et qu'on acquiert le signal électrique du capteur optique, les deux faisceaux lumineux voient exactement le même trajet, et on regarde le bruit purement électronique du capteur. C'est le signal représenté sur la figure. La valeur efficace du bruit obtenu dans ces conditions est 1,3 pm calculé durant 1000 s.

Le bruit du capteur à basse fréquence, quand on sépare les deux faisceaux n'est donc pas dû à l'électronique mais aux fluctuations de longueur d'onde du laser. Il est, si le réglage du contact optique est correctement fait compris entre ces deux valeurs extrêmes, c'est à dire compris entre 1,3 et 15 pm efficace sur 1000 secondes.

Dynamiques

On peut réaliser grâce à un analyseur de spectre Hewlett Packard la transformée de Fourier du signal électrique issu du capteur optique, dans les deux situations précédentes (figure 2.9) Dans le cas des faisceaux

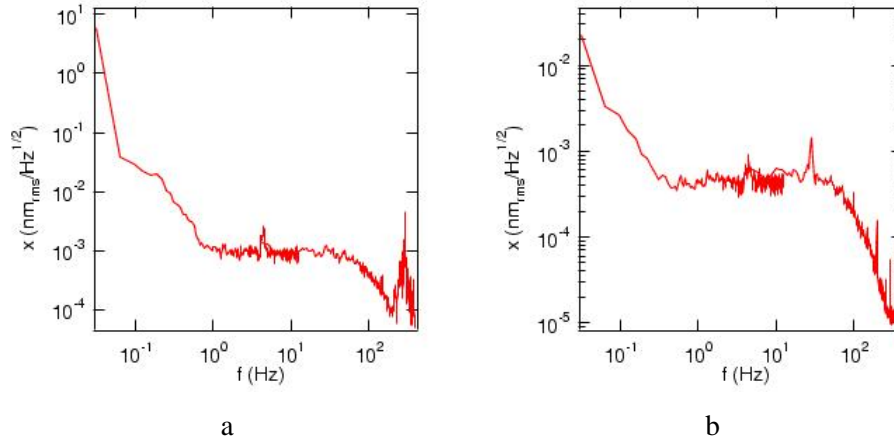


FIG. 2.9 – densité spectrale de bruit du signal issu du capteur optique. On a superposé à chaque fois un spectre dans la gamme de fréquence 0-12 Hz et un spectre dans la gamme 0 – 400 Hz. (a): Les deux faisceaux issus du cristal de calcite éclairent le même miroir, fixe. (b): En l’absence de lame de calcite, c’est à dire que les deux polarisations *s* et *p* font exactement le même trajet.

séparés arrivant sur le même miroir fixe, on observe une densité spectrale de bruit au de là de 1 Hz de $1 \text{ pm}_{rms} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ jusqu’à 50 Hz et qui chute à haute fréquence. Dans le cas des faisceaux non séparés par la lame de calcite arrivant sur le même miroir fixe, on observe une densité spectrale de bruit au de là de 1 Hz de $0,5 \text{ pm}_{rms} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ jusqu’à 50 Hz et qui chute à haute fréquence. Les deux spectres présentent une remontée à basse fréquence. L’intégration des spectres basse fréquence est compatible avec les mesures statiques décrites précédemment. Ces performances sont elles aussi limitées par le spectre des fluctuations de longueur d’onde du laser et non pas par l’électronique d’acquisition.

2.4.4 Raideur statique et réponse dynamique

Détermination théorique de la raideur

Le *cantilever* est constitué de deux lames élastiques de longueur $L = 80 \text{ mm}$, de largeur $b = 60 \text{ mm}$ et d’épaisseur $e_L = 0.6 \text{ mm}$ en bronze à ressort. L’entrefer entre les lames est de e_E . Ces deux lames sont encastrées en chacune de leurs extrémités. Un calcul d’élasticité classique [106] permet de retrouver la flèche x de ce système en fonction de la force appliquée F et d’en déduire une raideur de ce système élastique :

$$k = \frac{Ebe_L^3}{L^3} \quad (2.6)$$

Avec les lames considérées, l’élasticité *a priori* du cantilever est de : $3200 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. La raideur étant très sensible à la détermination de l’épaisseur de la lame, il convient néanmoins de pratiquer un étalonnage de la raideur de ce cantilever.

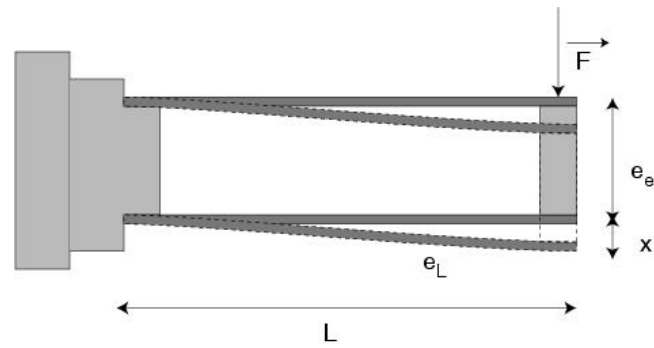


FIG. 2.10 – Schéma du bilame élastique.

Fonction de transfert mécanique du capteur

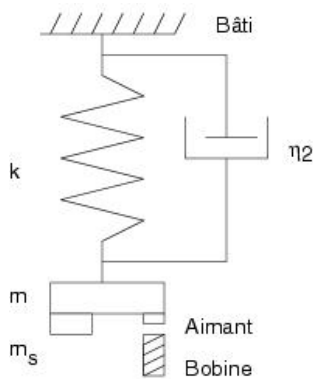


FIG. 2.11 – Modèle dynamique du capteur de force.

On peut modéliser le système constitué par le *cantilever* par un simple système masse+ressort avec un amortissement fluide. Un tel élément est appelé modèle de Kelvin-Voigt par les mécaniciens. Pour un tel système, l'équation différentielle du mouvement de la masse m^9 est simplement donnée par :

$$-m\omega^2 \underline{x} - \eta_2 j\omega \underline{x} + k \underline{x} = \underline{F}(j\omega) \quad (2.7)$$

où η_2 est un terme de friction visqueux. La fonction de transfert du *cantilever* est alors :

$$\underline{H}_c(j\omega) = \frac{k \underline{x}}{\underline{F}} = \frac{1}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 - j\xi \frac{\omega}{\omega_0}} \quad (2.8)$$

où $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ et $\xi = \eta_2 \omega_0 / k$. Expérimentalement, on a accès à l'amplitude et la phase de la fonction de transfert qui valent respectivement :

$$\|\underline{H}_c(j\omega)\| = \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right)^2 + \left(\xi \frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}} \quad (2.9)$$

9. m est la masse effective de l'ensemble constitué par le cantilever, le porte-plan et le support de l'armature du condensateur : on ne peut pas négliger la masse propre des lames élastiques devant les autres masses embarquées.

$$\text{Arg}(\underline{H}_c(j\omega)) = \arctan \left[\frac{\xi \frac{\omega}{\omega_0}}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2} \right] \quad (2.10)$$

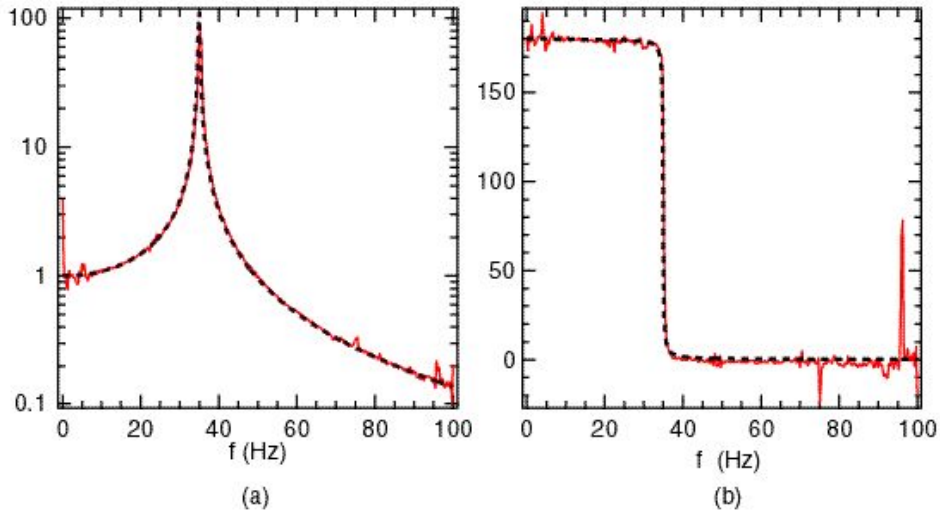


FIG. 2.12 – (a) : Amplitude de la fonction de transfert $\underline{H}_c(j\omega)$ du capteur de force $\|\underline{H}_c(j\omega)\|$. On superpose le meilleur ajustement de l'équation 2.9 dans la gamme 0-25 Hz et 25-100 Hz. Cet ajustement obtenu avec les paramètres $\omega_0/2\pi = 35.12$ Hz et $\xi = 0.01$ est superposé à la fonction de transfert expérimentale. (b) : Phase de la fonction de transfert $\underline{H}_c(j\omega)$ du capteur de force (modulo π). On superpose le meilleur ajustement de l'équation 2.10.

La fonction réponse expérimentale est mesurée par un analyseur de spectre Hewlett-Packard. La source de cet analyseur est connectée à la bobine et on y injecte un bruit blanc. Ceci réalise une excitation en force de densité spectrale uniforme dans la fenêtre de fréquence choisie pour l'analyse. La transformée de Fourier du signal issu du capteur optique donne alors directement la fonction de transfert expérimentale 2.12.

Sur la figure 2.12, on peut voir que l'équation 2.9 rend-compte avec une excellente précision de la fonction de transfert expérimentale du capteur de force. L'ajustement de la courbe sur l'équation 2.9 conduit à la détermination des paramètres suivants (Tableau 2.1) déterminés entre 0-24 Hz et 40-100 Hz. On n'a pas tenu compte du pic de résonance dans l'ajustement des données expérimentales pour deux raisons : La première est qu'on ne s'attend pas à ce que le modèle de ressort linéaire reste valable au voisinage de la résonance où d'autres modes de vibrations peuvent être excités. La deuxième raison est plus pratique, aucune expérience de dynamique ne sera faite au voisinage de la résonance où la sensibilité dynamique varie trop pour que les mesures puissent être correctes. Le facteur de qualité du capteur de force est important, le faible amortissement peut-être dû à la résistance de l'air ou encore à la dissipation interne du matériau.

Au delà de 100 Hz, la modélisation du système par un simple modèle du premier ordre devient difficile car le système étant un filtre passe-bas mécanique, le signal mesuré diminue à haute fréquence. La figure 2.13 représente le module de la fonction de transfert du levier dans la gamme 0-400 Hz. Le système constitué par le levier L_1 présente d'autres résonances puisqu'il dispose de plusieurs degrés de libertés. La fonction de transfert expérimentale indique que, pour des mesures à haute fréquence, il faut revenir à la fonction de transfert expérimentale plutôt que d'utiliser la fonction de transfert modèle qui a l'avantage de

Paramètre dynamique du modèle	Mesure
Fréquence propre f_0	$35,12 \pm 0,02$ Hz
Amortissement	$\xi = 0,10 \pm 0,01$
Facteur de surtension ^a $Q =$	95

TAB. 2.1 – Paramètres dynamiques de calibration du capteur de force.

^a On note un écart important entre la surtension et la valeur de Q qui peut-être calculée à partir de $Q = 1/4\xi\sqrt{1-4\xi^2}$ [5]. Cet écart est lui-aussi du à la mauvaise modélisation par un simple système du second ordre au voisinage proche de la résonance.

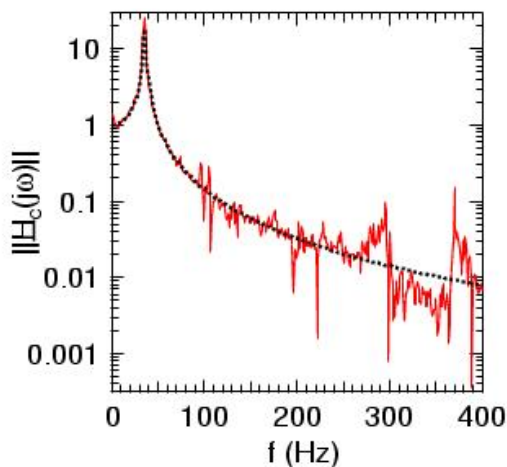


FIG. 2.13 – Fonction de transfert $|H_c(j\omega)|$ du capteur de force dans la gamme 0-400 Hz. En pointillé, meilleur ajustement des données expérimentales sur l'équation 2.9. À haute fréquence, on voit l'apparition d'autres modes de résonance.

ne faire intervenir que deux paramètres numériques. Dans la suite de ce travail, nous avons préféré ne pas faire de mesures à plus de 100 Hz.

La connaissance de la fonction de transfert dynamique n'est pas une méthode satisfaisante de détermination de la raideur de L_1 puisque cela nécessiterait une modélisation très détaillée des éléments constituant le *cantilever*. Une modélisation par élément fini ne permet pas, en général, de connaître la raideur avec des erreurs inférieures à 20% environ, comme c'est le cas en microscopie à force atomique [116].

Étalonnage de la raideur

Le *cantilever* de mesure de force pouvant être modélisé, avec une très bonne précision dans la gamme 0-100 Hz, par un système mécanique du second ordre d'oscillateur harmonique amorti, on utilise cette propriété pour en déterminer la raideur. On place à l'extrémité du cantilever des masses m_s de surcharge qui abaissent la fréquence de résonance $f_0 = \omega/2\pi$ du cantilever L_1 . Cette méthode est connue en microscopie à force atomique sous le nom de méthode de Cleveland [31]. Un inconvénient connu de cette technique reporté par Sader [139, 138] est, dans le cas des AFM, le problème de l'influence de la position de la surcharge sur le décalage de la fréquence de résonance. Ceci peut conduire à une erreur importante dans la détermination de la raideur. Dans le cas de notre machine, l'ajout d'une surcharge ne pose pas de problème puisque les conditions aux limites sur un levier à doubles lames encastrées ne sont pas modifiées par l'ajout d'une surcharge.

L'évolution de f_0 quand on change m_s est représentée figure 2.14. Dans ce modèle, on s'attend à une

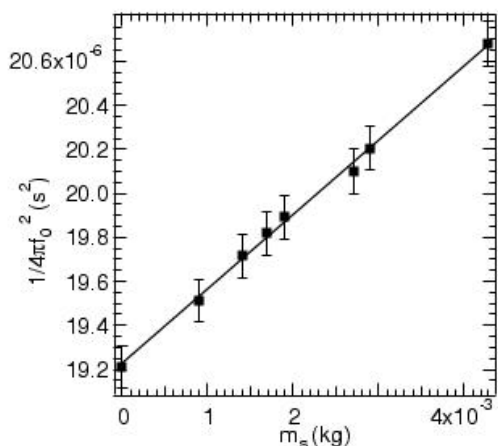


FIG. 2.14 – $1/4\pi^2 f_0^2$ (s^2), inverse du carré de la pulsation de résonance du cantilever L_1 en fonction de la surcharge ajoutée. En trait plein, est superposé le meilleur ajustement linéaire de ces données. La pente de cette droite est $1/k = (339 \pm 6) \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{N}^{-1}$, l'ordonnée à l'origine donne $m = 56 \pm 1 \text{ g}$.

évolution de f_0 , de la forme :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m + m_s}} \quad (2.11)$$

L'analyse des résultats conduit pour la machine de force du laboratoire à une raideur $k = (2,950 \pm 0,005) \cdot 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Cette raideur doit être comparée à la raideur des machines de forces Mark IV qui sont typiquement de $300 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ [96]. Nous avons donc construit une machine très raide, ce qui est important pour pouvoir étudier les forces capillaires.

2.5 Capteur de déplacement capacitif

2.5.1 Principe

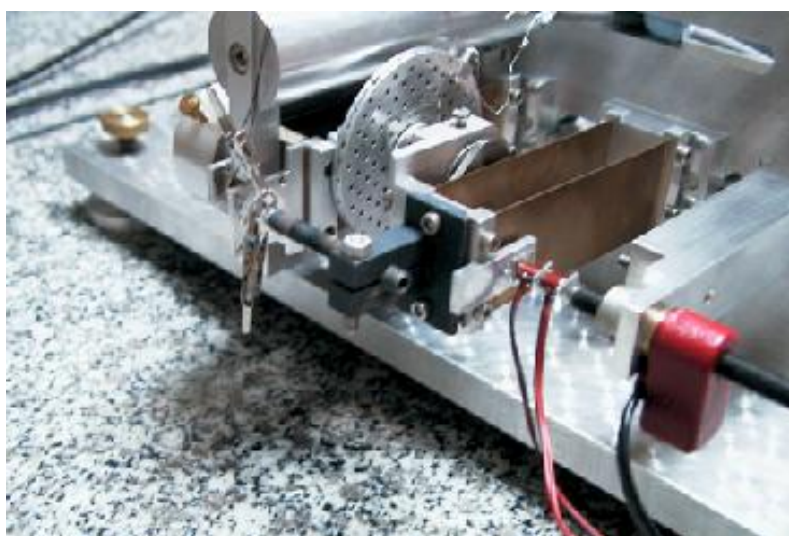


FIG. 2.15 – Vue du système sphère-plan et des lames métalliques constituant la capacité de mesure. Les trous dans les armatures permettent de diminuer la dissipation due à l'écoulement d'air dans le condensateur de mesure.

Le déplacement relatif des surfaces est mesuré grâce à un capteur capacitif formé de deux lames métalliques qui constituent les armatures d'un condensateur plan de capacité C_c . Les armatures sont des disques de rayon $3 \cdot 10^{-2}$ m. Ces lames sont polies afin d'obtenir une rugosité de quelques microns. Le parallélisme des deux armatures est assuré mécaniquement grâce à une rotule qui est bloqué lorsque les deux plans sont mis en contact. On estime ainsi que l'angle maximum entre les armatures est 0,2 mrad. On a :

$$C_c = \frac{\epsilon_0 S}{d} \quad (2.12)$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, S est la surface des armatures en regard et d est la distance entre les armatures métalliques. Une lame est solidaire du cantilever L_1 et donc du plan, l'autre est solidaire du cantilever L_2 lié à la sphère. Lorsque les surfaces étudiées se déplacent l'une par rapport à l'autre, la capacité du condensateur change. Afin de repérer ces variations, la capacité de mesure est insérée dans un oscillateur électronique dont on mesure les variations de fréquence.

Pour éviter la condensation de liquide entre les armatures, on choisit d entre 50 et 100 μm . Ceci conduit à une valeur de C_c comprise entre 250 et 500 pF.

L'oscillateur utilisé est un oscillateur de type Clapp dont le schéma de montage est donné sur la figure 2.16. De tels oscillateurs sont connus pour avoir une gamme de travail souhaitable comprise entre 2 et 20 MHz, une stabilité bonne à élevée et une facilité de mise en oeuvre moyenne [28]. Il a déjà été utilisé dans la machine de forces développée à l'École Centrale de Lyon par A. Tonck *et al.* [153, 154].

La fréquence f_0 de cet oscillateur dépend de la capacité C_c du condensateur constitué par les deux armatures métalliques, des capacités des câbles reliant ce condensateur à l'oscillateur électrique et aux capacités parasites diverses. L'ensemble de ces capacités parasites à une valeur qui sera notée C_p . Le capteur a donc une capacité totale $C = C_c + C_p$. f_0 dépend aussi des capacités fixes C_1 et C_2 insérées dans le montage électronique. Une analyse de stabilité linéaire de cet oscillateur conduit à une valeur de résonance :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{L \frac{1}{1/C + 1/C_1 + 1/C_2}}} \quad (2.13)$$

Pour estimer l'ordre de grandeur de la fréquence de travail de cet oscillateur, on peut négliger C_p . Avec les valeurs du schéma 2.16, on obtient $11.3 < f_0 < 12.3$ MHz. La sensibilité de ce capteur s'obtient en

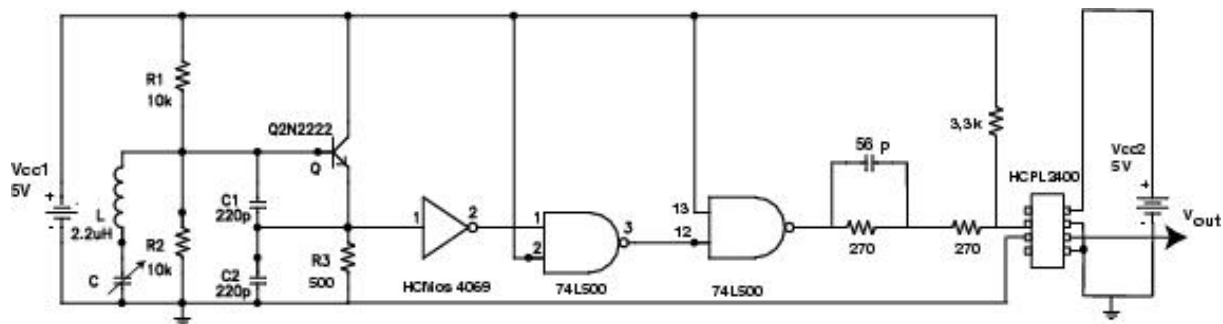


FIG. 2.16 – Oscillateur pour capteur capacitif. L'optocoupleur HCPL2400 sert à découpler électriquement la mesure de la fréquence de l'oscillateur.

différentiant l'équation 2.13 :

$$\frac{\Delta f_0}{\Delta e} = \frac{f_0}{2d} \frac{1/C_c}{1/C_1 + 1/C_2 + 1/C} \quad (2.14)$$

Cette sensibilité dépend non-linéairement de la position des armatures. Toujours en négligeant les capacités parasites, on obtient une sensibilité dans l'intervalle $18 < \Delta f_0 / \Delta d < 21$ Hz/nm. Dans une expérience typique, le déplacement des armatures reste toujours petit devant leur écartement ce qui permet de considérer que la sensibilité est constante dans une expérience. Néanmoins, cette sensibilité devra être calibrée avec précision.

Pour les mesures de distance statique, la résolution souhaitée étant de 0,05 nm, la lecture de la fréquence de l'oscillateur doit se faire avec une résolution de 1 Hz sur une fréquence d'environ 10^7 Hz. Une telle résolution de 0,1 ppm s'atteint aisément avec un compteur haute-résolution alors qu'elle serait très difficile à atteindre avec une carte d'acquisition de tension. Nous avons utilisé pour la lecture de f_0 un compteur Hewlett Packard HP53132A. Cet appareil permet, avec un temps de mesure de 1 s d'avoir une résolution rms sur un tel signal meilleur que 10^{-2} Hz, ce qui est très supérieur à la résolution souhaitée sur la lecture de la fréquence. En pratique, le temps d'intégration choisi sur le compteur, durant une expérience est de 0,4 s.

2.5.2 Étalonnage

La sensibilité du capteur de déplacement dépend de la présence de capacités parasites et du réglage du parallélisme et de la distance entre les armatures. Il est donc indispensable de pouvoir étalonner le capteur de déplacement. Il a été montré par Lányi [107] que l'état de surface et le mauvais parallélisme peuvent causer des non linéarités dans la courbe déplacement-capacité. Pour ces raisons aussi, un étalonnage est indispensable. Pour faire cet étalonnage, on utilise comme dans le cas du capteur de force le système

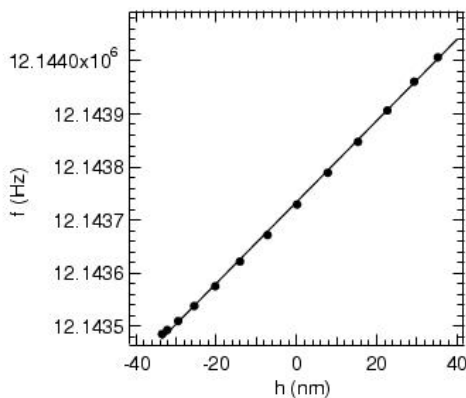


FIG. 2.17 – Fréquence f_0 de l'oscillateur en fonction du déplacement h imposé entre les armatures de capacité lors d'un étalonnage de la sensibilité. (●) : points expérimentaux. La ligne continue représente le meilleur ajustement linéaire des données expérimentales conduisant à une sensibilité de $6,41 \pm 0,03$ Hz.nm⁻¹.

bobine-aimant placé sur le *cantilever* L_1 . Le capteur interférométrique donne accès directement à la mesure du déplacement de l'armature mobile dès que V_{min} et V_{max} ont été repérés. On impose une rampe de courant dans la bobine, ce qui crée un déplacement du *cantilever*. La figure 2.17 montre une telle courbe d'étalonnage.

La sensibilité mesurée dépendant du réglage de la capacité, on doit procéder à un étalonnage dès que la position des armatures de la capacité est modifiée. La figure 2.18 représente l'évolution de la sensibilité en fonction de la fréquence f_0 pour un réglage du parallélisme et une longueur de câble donnés. On voit en particulier que changer de 12% la valeur de la fréquence f_0 moyenne au cours d'une expérience (c'est à dire passer de 10 MHz à 12 MHz), revient à modifier de plus de 200% la sensibilité du capteur. Sur cette courbe,

on réalise que pour avoir la meilleure sensibilité, en ayant une distance entre les armatures pas trop faible pour éviter les problèmes de condensation de liquide entre les armatures, ou les problèmes de sensibilité du capteur de position non constant durant une expérience, il est préférable de choisir f_0 dans l'intervalle de fréquence [10; 10, 5] MHz.

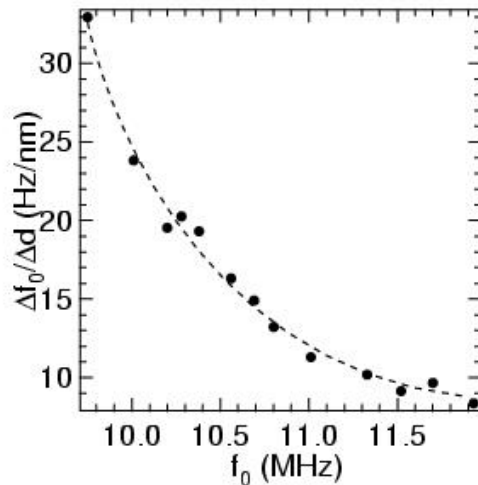


FIG. 2.18 – Sensibilité $\Delta f_0/\Delta d$ en fonction de f_0 pour un réglage de la capacité de mesure. Le trait pointillé est un guide pour l'œil.

2.5.3 Bruit électronique et dérives sur les mesures statiques

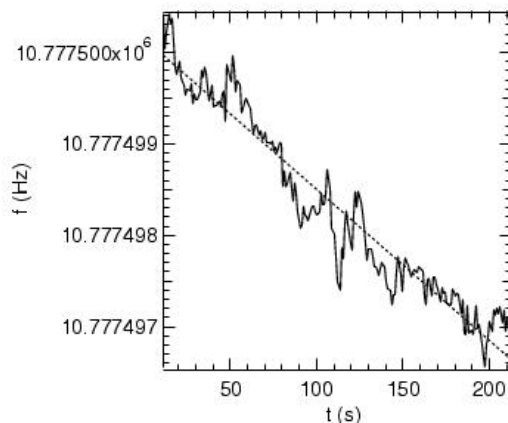


FIG. 2.19 – Fréquence mesurée sur le compteur pour une capacité en céramique remplaçant la capacité de mesure constituée par les deux armatures métalliques. Le temps d'intégration de la mesure de fréquence est choisi égal au temps pris lors des expériences réelles : 0,4 s.

Le bruit électronique du capteur de déplacement capacitif peut être évalué de manière simple en remplaçant le condensateur constitué par les armatures de mesure par un condensateur du commerce, en céramique et moulé. La dérive observée dans ce cas permet de fixer l'ordre de grandeur de la dérive due uniquement à l'électronique de la chaîne de mesure lors des expériences de mesure de la distance statique. On obtient sur la figure 2.19 un bruit électronique inférieur à $\pm 0,5$ Hz pic à pic et un taux de dérive de 0,9 Hz/min. Converti en distance avec un gain typique observé lors d'une expérience, on trouve ainsi que les bruits électroniques, sur les mesures statiques sont typiquement de $\pm 0,025$ nm et le taux de dérive de l'électronique est 2,7 nm/h. Le bruit électronique est inférieur à la précision désirée dans la lecture des déplacements et la

dérive linéaire peut être corrigée dans une expérience réelle.

2.5.4 Forces parasites dues à la capacité de mesure

Forces électrostatiques

L'utilisation d'un capteur capacitif conduit à la présence d'une force électrostatique entre les armatures de mesure. Le calcul de cette force est très simple et a déjà été reporté dans le cas de l'utilisation de capteurs capacitifs sur les machines de force par Frantz *et al.* [63, 64]. La force exercée sur l'armature liée au cantilever L_1 est donnée par :

$$F_{elec} = \left(\frac{dF}{dd} \right)_V = \frac{1}{2} V^2 \frac{dC}{dd} \quad (2.15)$$

où F est l'énergie libre stockée dans le condensateur, V la tension efficace aux bornes du condensateur qui vaut typiquement $5V$ pour notre oscillateur. Dans le cas d'un condensateur plan de capacité C_c , cette force est alors :

$$F_{elec} = -\frac{CV^2}{2d} \quad (2.16)$$

La force induite par le capteur de déplacement capacitif vaut donc typiquement $F_{elec} \sim 30 \mu\text{N}$. Avec la raideur du *cantilever*, ceci conduit à un déplacement d'une dizaine de nanomètres, tout à fait mesurable. Cette force est importante devant les forces que l'on désire mesurer mais elle reste pratiquement constante lors d'une expérience, ce qui fait qu'elle ne représente pas une gêne. L'application d'une tension sur les armatures de la capacité est d'ailleurs une méthode qui peut être utilisée pour appliquer une force connue sur L_1 sans utiliser le système bobine-aimant. Ce système est lui-aussi hautement linéaire et ne présente pas d'hystérésis.

Dissipation visqueuse entre les armatures de la capacité

On peut calculer la force visqueuse due à l'écoulement d'air entre les armatures de la capacité. On note η_{air} la viscosité dynamique de l'air.

Pour des armatures de capacité séparées par un *gap* de $d = 100 \mu\text{m}$, avec $\eta_{air} = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ et $\rho_{air} = 1,29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ à 300 K, pour une excitation harmonique de $h_0 = 1 \text{ nm}$ à $f = 100 \text{ Hz}$, le nombre de Reynolds associé à l'écoulement est $Re = \rho 2\pi f h_0 d / \eta_{air} \sim 5 \cdot 10^{-6}$. L'écoulement est donc visqueux et la force visqueuse peut être calculée en faisant l'hypothèse d'un écoulement laminaire entre les plaques avec des conditions de vitesse nulle sur les parois solides.

Entre les deux surfaces solides, le profil de vitesse radial est parabolique :

$$v(r, z) = 6u(r) \frac{z}{d} \left(1 - \frac{z}{d} \right)$$

où $v(r, z)$ est la vitesse radiale en un point de coordonnées (r, z) entre les plaques placées aux altitudes $z = 0$ et $z = d$, $u(r)$ sa moyenne sur l'axe z . D'autre part, cette vitesse moyenne peut-être calculée en écrivant la conservation du volume de fluide entre les armatures de la capacité : $2\pi r z u(r) = -\pi r^2 \dot{h}$, ce qui permet d'accéder au gradient de pression dans le fluide :

$$\frac{dP}{dr} = -\frac{6\dot{h}r\eta_{air}}{d^3}$$

La pression dans le fluide est alors :

$$P(r) = P_0 + \frac{3\eta_{air}(r^2 - R^2)\dot{h}}{d^3}$$

La force visqueuse entre les armature est alors :

$$F_v = -\frac{3\pi\eta_{air}R^4\dot{h}}{2d^3} \quad (2.17)$$

La force visqueuse calculée à partir des valeurs numériques précédentes est donc typiquement : 35 μN . Cette force est grande devant les forces que doit en général mesurer une machine de force de surface. Pour diminuer de manière significative la friction de l'air entre les lames de la capacité, la lame montée sur L_1 est striée et percée comme on peut le voir sur la photographie 2.15. Une fois percée, la friction résiduelle entre les armatures de la capacité peut être mesurée en mesurant le facteur de qualité Q du capteur de force quand les armatures de la machine de forces sont proches. On trouve typiquement $Q = 4$, ce qui permet de déterminer que la dissipation parasite entre les armatures est de la forme :

$$F_v = \frac{\omega_0}{2Q} = 4,4\dot{h} \quad (2.18)$$

pour \dot{h} exprimé en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Toujours pour la même excitation dynamique de la sphère, ceci correspond à une force de 2 μN . Cette force résiduelle est plus faible mais il pourra être nécessaire dans certaines expériences de soustraire la dissipation introduite par le capteur capacitif.

2.5.5 Mesures dynamiques

Principe

Le temps d'acquisition du signal issu de l'oscillateur par le fréquencesmètre étant de l'ordre de la seconde, il est nécessaire de disposer d'un convertisseur fréquence-tension pour acquérir les signaux modulés en fréquence quand le déplacement sphère-plan est modulé à une fréquence f par le dispositif d'excitation dynamique de la machine.

Les différentes techniques de démodulation de fréquence, dans le domaine radio-fréquence, sont :

- la conversion modulation de fréquence en modulation d'amplitude. Pour ce faire, on utilise un circuit résonnant à une fréquence voisine de la fréquence de la porteuse du signal à démoduler. Si la fréquence de la porteuse est différente de la fréquence de résonance, l'amplitude du signal à la sortie du filtre résonnant sera une fonction de la fréquence du signal. Pour être efficace, cette méthode nécessite une grande stabilité du filtre du second ordre du circuit résonnant qui détermine le gain du convertisseur. La modulation de fréquence doit être faible devant la demi bande passante du filtre, pour éviter l'apparition de termes non linéaires dans la conversion.
- la détection synchrone avec la fréquence de la porteuse. C'est la méthode que nous avons utilisée.

Il n'existe pas, à notre connaissance, de boucle à verrouillage de phase permettant de lire des variations de 0,1 Hz autour d'une fréquence moyenne de 11 MHz. La technique que nous avons utilisée est donc de translater la fréquence de l'oscillateur vers une fréquence plus faible et d'utiliser une PLL (*Phase-Lock Loop* en anglais) commerciale permettant de lire des variations de fréquence faibles autour d'une fréquence moyenne plus basse. Le principe de l'opération de conversion est ainsi détaillé sur la figure 2.21.

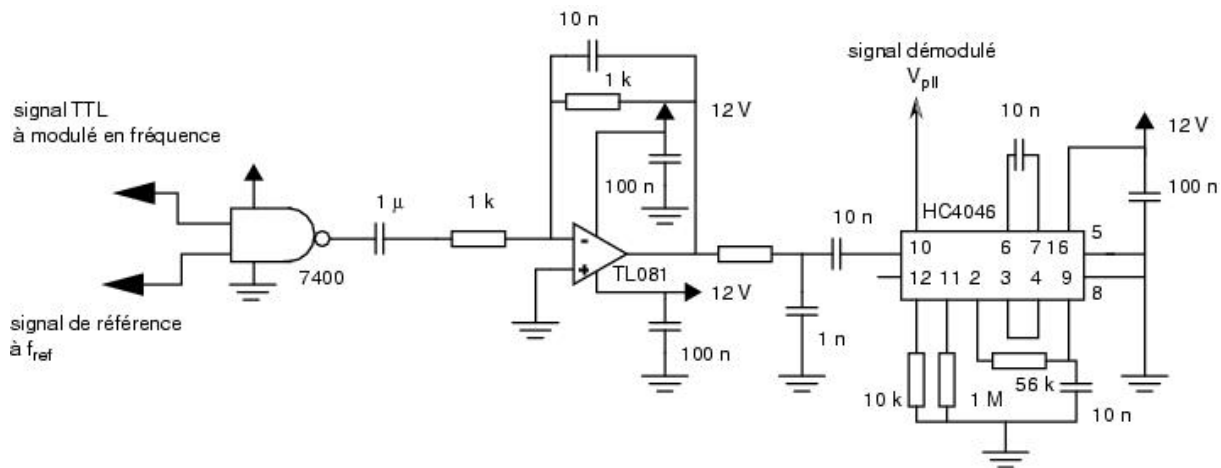


FIG. 2.20 – Convertisseur fréquence-tension.

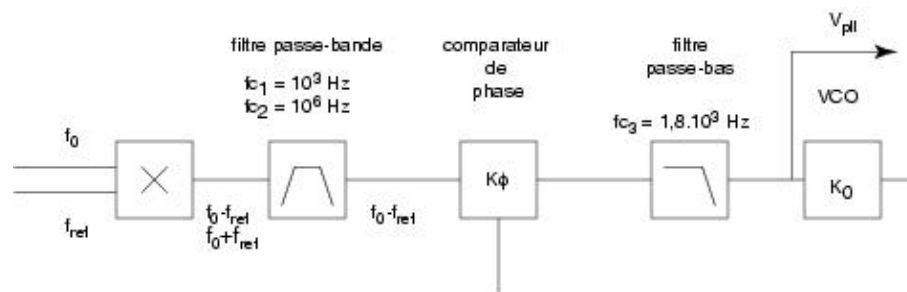


FIG. 2.21 – Schéma de principe du convertisseur fréquence-tension faible bruit.

Afin d'obtenir des variations de tension lisibles, on s'est fixé comme cahier des charges un gain d'environ 1 mV/Hz afin de lire des déplacements de 5 pm avec les détections synchrones.

Pour comprendre le fonctionnement du circuit utilisé, notons v_{osc} la tension de sortie de l'oscillateur. Cette sortie est une sortie TTL mais nous pouvons, sans faire d'erreur importante, le remplacer par un signal sinusoïdal de fréquence $f(t)$ lentement variable :

$$v_{osc} = v_0 \cos(2\pi ft)$$

- Soit f_{ref} la fréquence du signal TTL généré par le générateur basse fréquence. La porte logique NAND, de technologie TTL permet de multiplier les deux signaux. La tension de sortie est donc une composition de signaux à $f(t) - f_{ref}$, $f(t) + f_{ref}$ et toutes les harmoniques de ces deux fréquences puisque les signaux ne sont pas sinusoïdaux par le fait des non linéarités de la porte logique. Un filtre passe-bande dont la bande-passante est l'intervalle $[10^3; 10^6]$ Hz permet de ne conserver que la composante harmonique à la fréquence $f(t) - f_{ref}$.
- Après une capacité de découplage, on a donc un signal translaté en fréquence, modulé à la fréquence d'excitation et qui est envoyé à l'entrée de la boucle à verrouillage de phase 4046 (National Semiconductor).

Un boucle à verrouillage de phase est composée :

- d'un comparateur de phase. Ce circuit fournit une tension moyenne d'erreur $u(t)$ proportionnelle au déphasage ϕ entre les deux signaux d'entrée. Le comparateur de phase PC1 utilisé est construit autour d'un OU EXCLUSIF qui présente l'avantage d'une grande simplicité de mise en oeuvre mais qui peut se verrouiller sur des fréquences extérieures aux fréquences de la plage de maintien. Le gain typique de ce comparateur est $K = V_{DD}/\pi \simeq 3,8$ V/rad. où V_{DD} est la tension d'alimentation.
- d'un filtre passe-bas. Nous avons utilisé un simple filtre RC, du premier ordre, présentant une fréquence de coupure de 1,8 kHz. La fonction de transfert de ce filtre est donc $1/(1 + RCp)$ où p est la variable de Laplace.
- un oscillateur commandé en tension (VCO) numérique. Il délivre un signal de fréquence proportionnelle à la tension d'entrée. Les résistances de polarisation sont choisies pour avoir une gamme de fréquence comprise entre 100 et 10 kHz. Le gain du VCO K_0 est donc typiquement $K_0 \simeq 6200$ rad/V.

Ainsi constitué, le gain théorique de ce convertisseur fréquence-tension est de : $1/K_0 \simeq 1$ mV/Hz.

Étalonnage sensibilité statique

Là encore, le dimensionnement du convertisseur dépend des caractéristiques exactes de tous les composants. Un étalonnage de la sensibilité est donc nécessaire. L'étalonnage de la sensibilité statique est réalisé de la manière suivante :

- On laisse le système se stabiliser. On alimente la bobine avec un signal sinusoïdal de basse fréquence (typiquement 0,03 Hz) afin d'imposer un déplacement au *cantilever* L_1 qui permet de lire un signal V_{opt}^{ac} qui peut être converti facilement en une distance x . L'excitation est de faible amplitude, typiquement 5 nm.
- On mesure le signal V_{pll}^{ac} à la sortie du convertisseur fréquence-tension. On obtient ainsi une relation entre V_{pll}^{ac} et le déplacement h^{ac} .

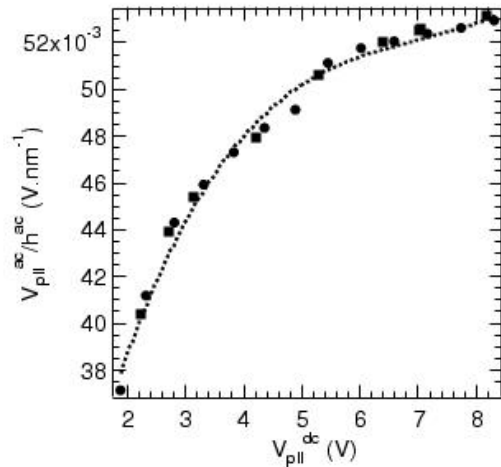


FIG. 2.22 – Étalonnage statique du convertisseur fréquence tension.

- Sachant qu'on observe que ce gain dépend du point de polarisation du VCO, on répète cette courbe pour différentes valeurs de V_{pll}^{dc} . Cette courbe d'étalonnage est reproduite sur la figure 2.22

Étalonnage sensibilité dynamique

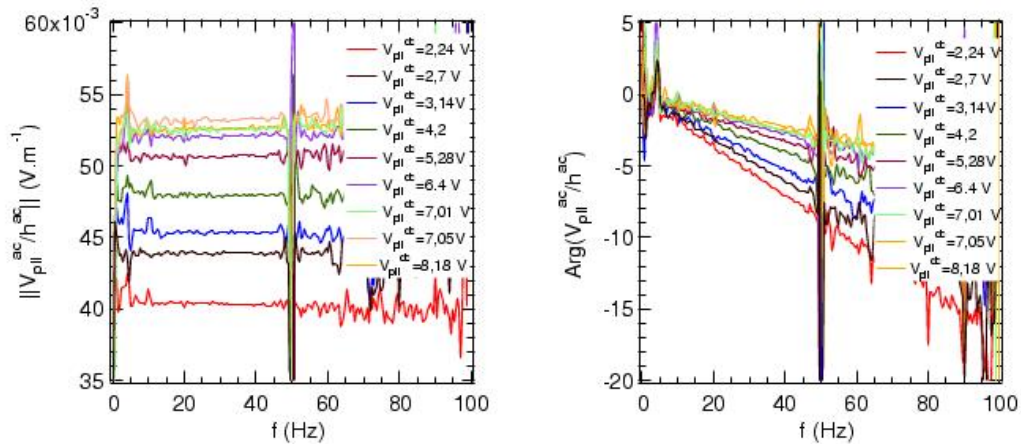


FIG. 2.23 – Fonction de transfert dynamique du convertisseur fréquence-tension

Il faut aussi étalonner la sensibilité en régime dynamique du convertisseur fréquence-tension. La procédure expérimentale est la même que celle précisée ci-dessus mais en faisant varier la fréquence. La sensibilité dynamique est étudiée en amplitude et en phase. L'étude a été faite entre 0 et 100 Hz. L'étalonnage montre clairement que le module de la fonction de transfert est constant dans une gamme 0 – 100 Hz avec une dépendance avec le point de polarisation. Cette dépendance est la même que celle étudiée dans le cas statique et peut être modélisé par une polynôme du troisième ordre :

$$\left\| \frac{V_{pll}^{ac}}{h^{ac}} \right\| = k_0 + k_1 v_{pll}^{dc} + k_2 (v_{pll}^{dc})^2 + k_3 (v_{pll}^{dc})^3$$

Les différents paramètres k_i d'ajustement sont sauvegardés dans un fichier de calibration pour le dépouillement. Cet étalonnage n'a pas à être refait trop souvent : la figure 2.24 superpose des étalonnages à plusieurs

jours d'intervalle.

L'argument de la fonction de transfert du convertisseur fréquence-tension fait, quant à lui apparaître une dépendance linéaire de $Arg\left(\frac{V_{pll}^{ac}}{h^{ac}}\right)$ avec la fréquence de modulation. Cette dépendance correspond à un retard pur introduit par l'électronique, ce retard dépendant, lui aussi, du point de polarisation v_{pll}^{dc} . On

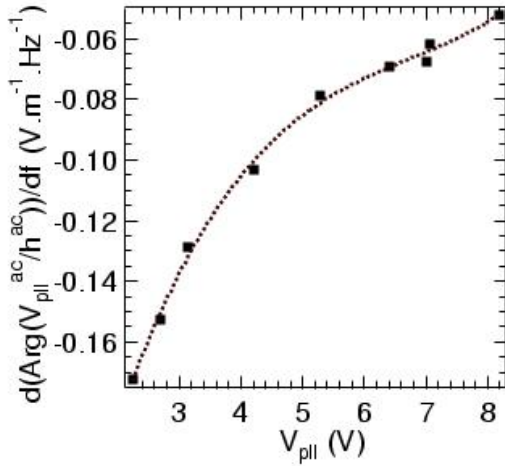


FIG. 2.24 – Étalonnage dynamique de la phase du convertisseur fréquence-tension.

peut ainsi modéliser la phase de la fonction de transfert par un terme de la forme (figure 2.24) :

$$Arg\left(\frac{V_{pll}^{ac}}{h^{ac}}\right) = \left(k_4 + k_5 v_{pll}^{dc} + k_6 (v_{pll}^{dc})^2 + k_7 (v_{pll}^{dc})^3\right) f$$

Bruit électronique du convertisseur fréquence-tension

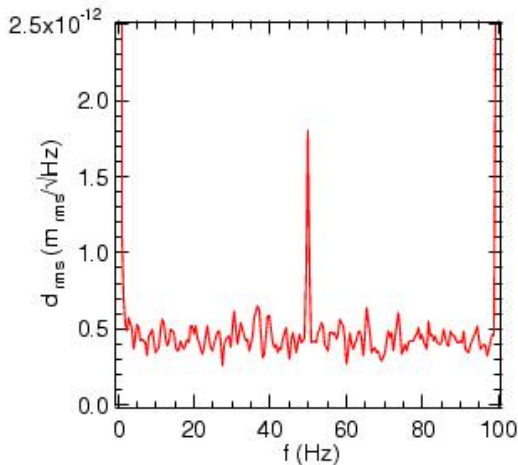


FIG. 2.25 – Bruit électronique du convertisseur fréquence-tension converti en distance.

Le bruit électronique du convertisseur fréquence-tension est obtenu simplement en envoyant deux signaux de référence sur le convertisseur. Ces deux signaux sont ceux obtenus à partir du GBF fournissant le signal de fréquence f_{ref} . On observe pour ce signal, une densité spectrale de bruit électronique inférieure (figure 2.25) à $1 \text{ pm}/\text{Hz}^{1/2}$ (en prenant une sensibilité moyenne pour la conversion fréquence-distance).

2.6 Environnement et performances de la machine

Un appareil à force de surface est sensible aux vibrations dans toute la gamme de fréquence 0 – 1 kHz et les performances des capteurs peuvent être limitées par des vibrations. La machine de force du laboratoire, pour diminuer au maximum les vibrations de différentes sortes, est placée dans une enceinte en plexiglass de 10 mm d'épaisseur, qui a pour double intérêt de diminuer les vibrations acoustiques et de constituer une première enceinte thermique permettant de réduire les dérives des capteurs et celles dues aux dilatations thermiques.

2.6.1 Les tables anti-vibration à flux laminaire

La première solution envisagée pour diminuer les vibrations a été de placer la machine de forces sur un marbre optique de 300 kg posé sur des pieds d'isolation Newport¹⁰ à flux laminaire. Ces pieds sont la solution très souvent choisie en optique et en électronique puisque les performances annoncées par le constructeur sont très bonnes pour la filtration des signaux au dessus de 1 Hz. La filtration verticale est assurée par un diaphragme pneumatique et un élément microporeux induisant un écoulement laminaire d'air pour permettre un amortissement linéaire des vibrations. Les vibrations horizontales, elles, sont filtrées par un système pendulaire amorti de trois câbles en acier qui assurent ainsi le filtrage et l'autocentrage du piston.

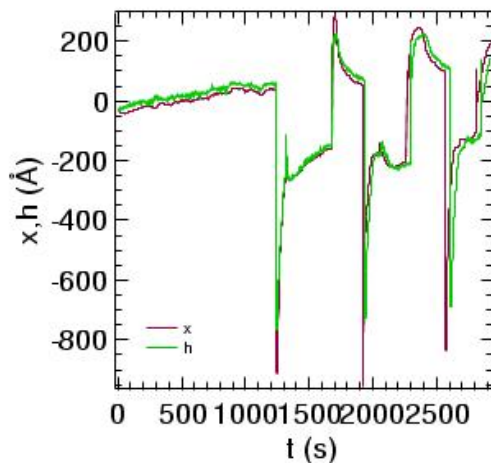


FIG. 2.26 – Enregistrement du mouvement du bilame L_1 sur le capteur optique et le capteur capacitif avec une table à flux laminaire. L'écart entre les deux courbes est dû à une dérive légèrement différente sur les deux capteurs et impossible à corriger du fait des «accidents» sur le signal.

La figure 2.26 représente un enregistrement typique des déplacements du *cantilever* L_1 mesurés sur le capteur optique et le capteur capacitif avec ce système, en l'absence de courant dans la bobine et de surfaces. Cette figure montre, en plus des dérives toujours observées sur ce type d'appareil, la présence de gros «accidents» d'amplitude typique 20 nm lus par les deux capteurs indépendants mesurant la même quantité. La table est donc à l'origine de déplacements importants du *cantilever* L_1 , ce qui la rend inutilisable pour des mesures de force.

10. I-2000 Stabilizers. Les performances de ces pieds sont données en isolation horizontale et verticale : la transmissibilité verticale présente une fréquence de coupure à 3 dB de 1,5 Hz et un facteur de surtension de 4,5 à 1,1 Hz. La transmissibilité horizontale, elle, présente une fréquence de coupure à 3 dB de 2 Hz et une surtension de 4,5 à 1,5 Hz.

La raison de ces accidents est la dilatation thermique différentielle des pieds. Pour une différence de température ΔT entre deux pieds, dans l'approximation du gaz parfait pour le gaz contenu dans les pieds, la dilatation Δz du gaz de hauteur initiale l_0 est donnée par :

$$\Delta z = \frac{\Delta T}{T} l_0$$

Ceci conduit à une inclinaison $\Delta\theta$ de l'horizontalité de la table de longueur L :

$$\Delta\theta = \frac{\Delta z}{L} = \frac{\Delta T}{TL} l_0$$

Le *cantilever* L_1 étant équivalent à un ressort de raideur k terminé par une masse m , le changement d'horizontalité conduit à une force $mg\Delta(\sin\theta) \sim mg\Delta\theta$. Ainsi, la force équivalente due à un changement de température de ΔT est :

$$\Delta f = mg \frac{\Delta z}{L} = \frac{\Delta T}{T} \frac{L}{l_0}$$

Ce qui conduit à un déplacement $\Delta x = \Delta f/k$ du *cantilever* :

$$\Delta x = \frac{mg}{k} \frac{\Delta z}{L} = \frac{mg}{k} \frac{\Delta T}{T} \frac{l_0}{L}$$

Une application numérique montre que $0,5^\circ\text{C}$ de différence entre deux pieds conduit à une différence de niveau de 100 nm. En fait, on observe sur les enregistrements du déplacement deux choses :

- Des petits «accidents» qui correspondent à des dilatations relatives des pieds suite à des différences de température de $0,005^\circ\text{C}$ qui conduisent à des sauts de 1 nm typiquement.
- Des grands «accidents» qui correspondent à l'hysteresis de $200\ \mu\text{m}$ des capteurs d'horizontalité de la table.

Une table d'isolation à flux d'air laminaire est donc définitivement impropre pour isoler des vibrations sur une machine de force présentant un *cantilever* de force horizontal. Suite à ces essais infructueux avec ce type de tables, nous avons construit une table plus rudimentaire, mais sans gaz, pour éviter les problèmes induits par les tables à air.

2.6.2 Construction d'une table anti-vibration

Le support de la machine repose sur une dalle en béton découpée du bâtiment et posée sur la roche mère sous le laboratoire. Ceci permet de ne pas être trop sensible aux différents mouvements à l'intérieur du bâtiment mais ne nous permet pas *a priori* de nous affranchir des vibrations induites par la circulation sur le boulevard périphérique situé à 100 m de la machine ou des passages de train sur les voies ferrées environnantes.

Sur cette dalle, on a construit deux murs de béton cellulaire. Sur ces murs, on place 8 bouchons en caoutchouc soutenant une masse de 1,7 tonnes constituée de blocs de béton armé reposant sur un châssis métallique. Ces blocs sont liés rigidement entre eux pour éviter de faire apparaître les modes de vibrations de la carcasse métallique. On a ensuite déposé sur cet ensemble un plateau de marbre de 300 kg, isolé de la masse de 1,7 t par des plaques de caoutchouc. Cet ensemble présente une fréquence de résonance de 2 Hz à l'horizontale. La fréquence de résonance verticale est, elle, plus élevée mais moins importante compte-tenu de la géométrie de notre expérience.

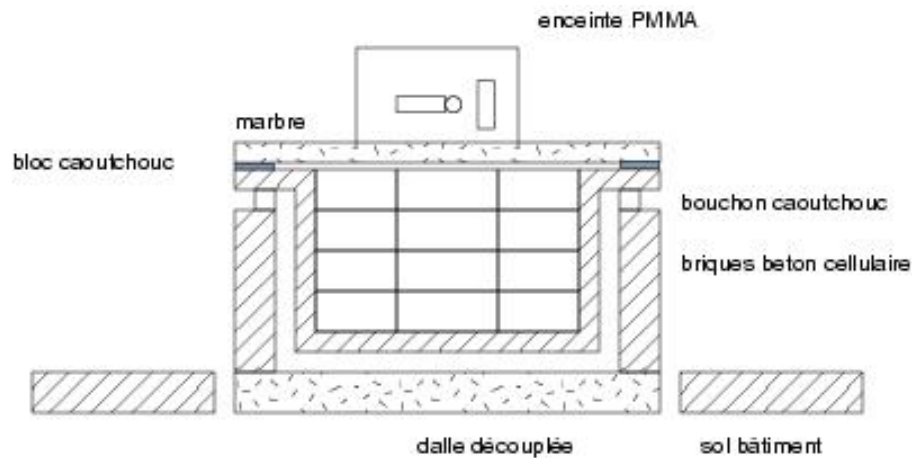


FIG. 2.27 – Schéma de la table anti-vibrations construite au laboratoire.

2.6.3 Performances de la machine de force

Performances sur les mesures statiques

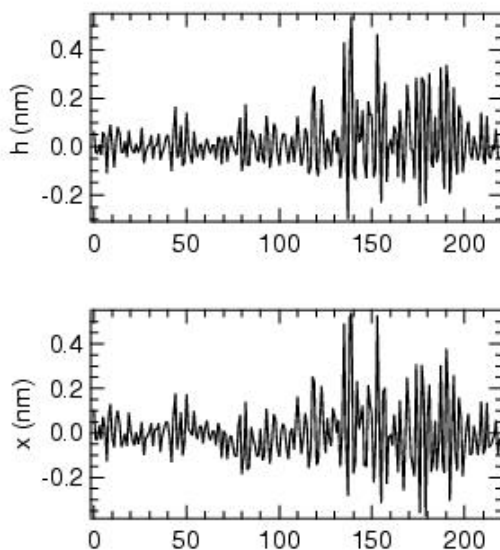


FIG. 2.28 – Signaux obtenus sur le capteur optique et le capteur capacitif pour un cantilever L_1 libre. On observe que les signaux se superposent, ce qui est le signe de la limitation des performances de la machine par les vibrations.

Pour déterminer les performances de la machine de force dans les mesures de force, nous avons enregistré le signal sur le capteur optique et le capteur capacitif en l'absence de sphère et de plan. On représente le signal optique filtré par un filtre analogique du premier ordre de fréquence de coupure 2 Hz, acquis tous les centièmes, et dont on moyenne 100 points. Ceci donne un point par seconde. On représente aussi le signal acquis à la sortie du convertisseur fréquence-tension dans les mêmes conditions. Après détermination des tensions V_{min} et V_{max} et un étalonnage, ces deux signaux peuvent être convertis en déplacements et superposés. Le résultat de la mesure est représenté sur la figure 2.28. On observe :

- une bonne concordance des signaux issus des deux capteurs, mettant en évidence que *les performances de la machine de force sont limitées par les vibrations.*

- le bruit sur le capteur de capacitif, c'est à dire la résolution en déplacement que l'on peut obtenir sur la machine de force développée est de $\pm 0,08$ nm efficace.
- le bruit sur le capteur optique de mesure de force est lui aussi de $\pm 0,08$ nm efficace. Ce bruit, multiplié par la raideur du bilame donne la résolution statique de la mesure de force : ± 200 nN.

Performances sur mesures dynamiques

Pour connaître les performances de la machine de force en régime dynamique, on observe les signaux du capteur optique et du capteur capacitif sur un analyseur de spectre. On converti les signaux électriques en déplacements grâce aux courbes de calibration statique et dynamique présentées précédemment. On obtient la densité spectrale de bruit sur les deux capteurs indépendants représentée sur la figure 2.29.

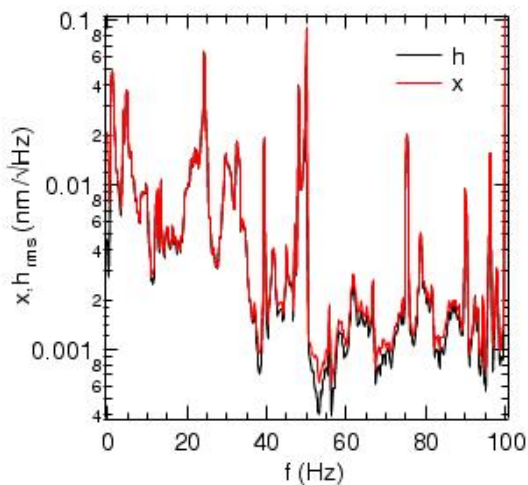


FIG. 2.29 – Spectre de vibration observé converti en distance. On observe que les spectres observés sur les deux capteurs sont totalement superposables.

On observe :

- la présence de pics à 50 et 100 Hz qui sont des pics de bruit électronique.
- une très bonne superposition des signaux sur les deux capteurs qui confirme que *les performances de la machine de force en dynamique sont limitées par les vibrations*. La superposition se fait à mieux que $2 \text{ pm}_{rms} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.
- il existe de nombreuses fréquences dans la gamme 0-100 Hz pour lesquelles la densité spectrale de vibration est inférieure à $5 \text{ pm}_{rms} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Les détections synchrones avec lesquelles sont faites les mesures intègrent le signal sur une bande de fréquence d'environ 1 Hz, on peut donc considérer que la détermination du déplacement, en régime dynamique se fait avec une précision de 5 pm efficace.
- Pour la même raison, les forces en régime dynamique peuvent être déterminées avec une précision de 15 nN.

2.7 Conclusion

Nous avons donc construit un appareil adapté à l'étude des forces à l'échelle d'un contact, permettant des mesures statiques et dynamiques entre surfaces rugueuses ou lisses, transparentes ou opaques. Les performances de cet appareil sont ainsi résumées dans le tableau 2.2.

	Capteur de déplacement	Capteur de force
Statique (efficace)	0,05 nm	0,15 μN
Dynamique	0,002 nm	8 nN
Raideur		2950 N.m^{-1}
Fréquence de résonance		35 Hz

TAB. 2.2 – *Résolution de la machine de forces*

Le chapitre suivant est consacré à la description des premières mesures que nous avons réalisées avec cet appareil. Il concerne des mesures de forces de contact statiques et dynamiques entre surfaces de verre dans un ménisque de dodécane.

Chapitre 3

Application à l'étude des forces d'adhésion et à la nanorhéologie

Sommaire

3.1 Le système expérimental	140
3.1.1 Surfaces solides	140
3.1.2 Liquides	140
3.2 Mesures de rhéologie à l'échelle nanométrique	141
3.2.1 Force visqueuse entre une sphère et un plan : formule de Reynolds	141
3.2.2 Expérience	142
3.2.3 Discussion	143
3.3 Mesure de forces d'adhésion	143
3.3.1 Expérience	143
3.3.2 Discussion	146

Après avoir testé les performances de cette machine par des mesures de sensibilité et de bruit des capteurs, nous avons étudié une interface simple et relativement bien connue. Nous avons souhaité travailler en l'absence de condensation capillaire, c'est à dire que nous avons utilisé une sphère et un plan avec une goutte de liquide formant un ménisque de grande taille. Ceci est possible si la goutte mouille au moins une des deux surfaces. Elle tient alors par capillarité. Dans ces conditions, la géométrie de l'expérience est celle de la figure 3.1. L'analyse de la force capillaire exercée par le ménisque en fonction de la distance de sépa-

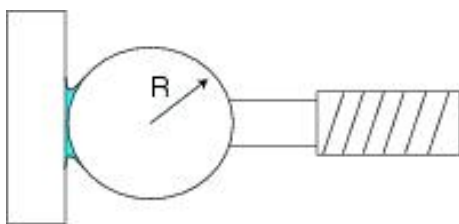


FIG. 3.1 – Goutte de liquide entre la sphère et le plan. La goutte tient par capillarité entre la sphère et la plan. Pour de petits déplacements de la sphère et du plan, la force capillaire due au ménisque de liquide est une constante qui n'intervient pas dans les mesures.

ration est donné dans la littérature [122, 127]. On peut montrer que cette force est pratiquement constante pour des petits déplacements de la sphère et du plan si la goutte est suffisamment grande. Expérimentalement, à partir d'un rayon de ménisque supérieur à 1,5 mm, il n'est pas possible de mesurer une variation

de force statique pour un déplacement des surfaces de $1 \mu\text{m}$. L'avantage de cette méthode par rapport à un essai réalisé en immersion complète est que le nettoyage se limite aux échantillons. Dans le cas de produits volatils, la durée de l'essai est limitée par le temps d'évaporation du ménisque. Pour le cas des solutions dont on veut maintenir la concentration constante, nous avons mis au point un système de potence pour pouvoir immerger la sphère et le plan.

3.1 Le système expérimental

3.1.1 Surfaces solides

Nous avons utilisé dans ces expériences une sphère et un plan en pyrex afin que les surfaces puissent résister à des chauffages importants lors des phases de nettoyage. Il est très important, étant données les échelles concernées par ces expériences, de travailler avec des surfaces bien propres et lisses. Les plans utilisés sont fournis par la société Boëll, un verrier qui découpe des plans en pyrex flotté. Ces plans sont des disques de 3 mm d'épaisseur et de 10 mm de diamètre. Les sphères sont fabriquées par ce même verrier qui fabrique des sphères d'environ 2,5 mm de rayon au bout d'une tige en verre de 3 mm de rayon comme on peut le voir sur la figure 3.1. La longueur de la tige est d'environ 2 cm. Une autre méthode que nous avons utilisée pour les sphères est de les fabriquer en fondant un barreau de pyrex à l'aide d'un chalumeau.

Le nettoyage s'effectue sous une hotte à flux laminaire pour éviter les contaminations par des poussières. Les surfaces reçues de la verrerie sont initialement lavées dans un bain à ultrasons contenant de l'eau distillée chauffée (45°C environ) mélangée à un détergent (Micro 90) pendant environ une heure. Les surfaces sont ensuite rincées abondamment à l'eau distillée, puis rincées à nouveau avec du propanol, bon solvant des produits organiques.

Après ces lavages chimiques, les surfaces sont placées sous un chalumeau oxyacétylénique. Ceci a un double intérêt : on brûle les dernières traces de composés organiques dans une flamme bien bleue, c'est à dire où la combustion est complète, pour éviter les dépôts de carbone, et on procède à une fusion surface de la sphère et du plan. La tension de surface du verre étant élevée, cela permet de lisser les rugosités à petite échelle au prix éventuellement de déformation des surfaces à grande échelle. Cette technique a déjà été utilisée avec succès [34] sur la machine de force de l'École Centrale de Lyon et les rugosités obtenues, mesurées au microscope à forces atomique sur des tailles latérales caractéristique de $0,5 \mu\text{m}$, sont typiquement de 0,15 nm rms pour des surfaces soignées.

3.1.2 Liquides

Nous avons travaillé avec deux types de fluide de viscosité très différentes : du glycérol pur à 99,5%, normapur pour analyse, obtenu chez Prolabo, et du dodécane pur à 99% acheté à la société Acros Organics. Les caractéristiques physico-chimiques de ces deux fluides sont données à 25°C dans le tableau suivant.

	dodécane	glycérol
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	170,34	92,09
Densité	0,7487	1,2613
Viscosité (Pa.s)	1,35.10 ⁻³	0,954
Taille moléculaire (nm)	1,74	0,60

TAB. 3.1 – Quelques caractéristiques physicochimiques des fluides utilisés à 25°C sauf indication contraire

3.2 Mesures de rhéologie à l'échelle nanométrique

3.2.1 Force visqueuse entre une sphère et un plan : formule de Reynolds

L'équation de Reynolds décrit la mécanique des films minces visqueux et peut être obtenue à partir d'hypothèses liées au liquide et à la géométrie du contact. On se place dans l'approximation de la lubrification :

- le fluide est newtonien et incompressible
- l'écoulement est laminaire
- les forces d'inertie sont négligeables devant les forces visqueuses,
- la vitesse du fluide est nulle à la surface des solides,
- l'épaisseur du film (dans la direction z) est très faible devant les autres dimensions.

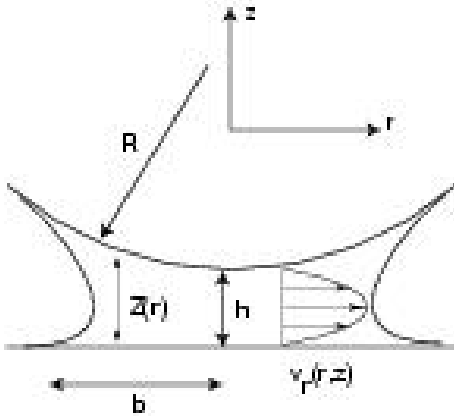


FIG. 3.2 – Zone de contact entre une sphère et un plan immergés dans un liquide.

De cette dernière hypothèse, on déduit que la composante orthoradiale de la vitesse \vec{v} est très grande devant la composante verticale de la vitesse : $v_r \gg v_z$ et que les gradients autres que $\partial v_r / \partial z$ sont négligeables. On a aussi $\partial P / \partial z = 0$. L'équation de Navier-Stokes devient :

$$\eta \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} = \frac{dp}{dr} \quad (3.1)$$

Ceci traduit l'équilibre du gradient de pression par les forces visqueuses. Le profil de vitesse radiale est parabolique et vérifie donc :

$$v_r(r, z) = 6u(r) \frac{z}{Z(r)} \left(1 - \frac{z}{Z(r)} \right) \quad (3.2)$$

où $z = Z(r)$ est l'équation de la surface de la sphère. $u(r)$ est la vitesse moyenne sur l'axe z . Cette vitesse moyenne s'estime en écrivant la vitesse du fluide. On peut calculer $u(r)$ à partir de la conservation du volume du fluide :

$$2\pi r u(r) Z(r) = \pi r^2 \dot{h} \quad (3.3)$$

où $\dot{h} = dh/dt$. Si l'extension latérale du ménisque est b alors la pression $P(r)$ vérifie :

$$P(r) = 6\pi\eta\dot{h} \int_r^b \frac{r}{Z^3(r)} dr \quad (3.4)$$

Avec l'approximation parabolique $Z(r) = h + r^2/2R$, on calcule la force visqueuse F_v :

$$F_v = \frac{6\pi\eta R^2}{h} \dot{h} \left(1 - \frac{h}{Z(b)}\right)^2 \quad (3.5)$$

On peut exprimer $Z(b)$ en fonction du volume V du ménisque [34, 127] : $Z(b) = (h^2 + V/\pi R)^{1/2}$. La force visqueuse devient :

$$F_v = \frac{6\pi\eta R^2}{h} \dot{h} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + V/\pi R h^2}}\right)^2 \quad (3.6)$$

Pour un ménisque de volume $V = 1 \text{ mm}^3$, une sphère de rayon $R = 2 \text{ mm}$ et une distance $h = 1 \text{ }\mu\text{m}$, le deuxième terme à l'intérieur de la parenthèse est inférieur à 1%. On peut donc dans toutes nos expériences, de la même façon que nous négligeons les variations de la force capillaire, considérer que la force visqueuse est indépendante du volume et vaut :

$$F_v = \frac{6\pi\eta R^2}{h} \dot{h} \quad (3.7)$$

La force visqueuse diverge quand h s'annule.

3.2.2 Expérience

Nous avons donc placé une goutte de dodécane entre la sphère et le plan, les surfaces sont approchées à une vitesse typique de $1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. On impose à la sphère une excitation sinusoïdale à la fréquence 64 Hz et d'amplitude environ 8 Å à grande distance. Grâce aux procédures de calibration décrites au chapitre précédent, il est possible de mesurer le déplacement relatif de la sphère et du plan h^{ac} , et la force, synchrone avec le déplacement, f^{ac} . En dehors du contact entre la sphère et le plan, la force mesurée est en quadrature par rapport au déplacement, c'est à dire que la force est en phase avec la vitesse, ce qui est caractéristique d'une réponse visqueuse. On note ainsi :

$$h^{ac} = h_d \cos(2\pi ft) \quad (3.8)$$

$$f^{ac} = f_d \sin(2\pi ft) \quad (3.9)$$

$$(3.10)$$

où h_d et f_d sont les amplitudes du déplacement dynamique et de la force dynamique. On trace sur la figure 3.3 l'évolution du rapport h_d/f_d en fonction de la distance relative $h \simeq h^{dc}$ entre les surfaces. L'équation 3.7 prédit :

$$\frac{h_d}{f_d} = \frac{h}{12f\pi^2\eta R^2} \quad (3.11)$$

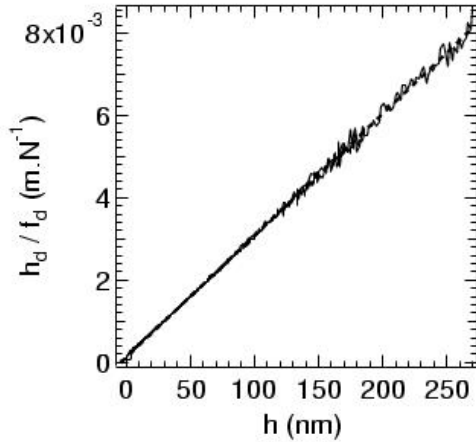


FIG. 3.3 – Résultats expérimentaux sur le comportement dynamique en fonction de la distance sphère-plan. On a superposé un aller et un retour. Liquide : dodécane. Sphère : Pyrex, $R = 1,8 \text{ mm}$. Excitation à 64 Hz. En pointillé, le meilleur ajustement linéaire des données.

3.2.3 Discussion

On obtient un bon accord qualitatif entre la prévision théorique de l'équation 3.7 et les valeurs expérimentales puisque l'inverse de la dissipation h_d/f_d varie linéairement avec la distance entre les surfaces. La loi linéaire étant bien suivie, on peut extraire une valeur de la viscosité du fluide à partir de la pente de la droite. Pour une valeur de $R = 1,8 \pm 0,1 \text{ mm}$, $f = 64 \text{ Hz}$ on calcule la valeur de la viscosité expérimentale de $1,35 \pm 0,08 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$ à comparer à la valeur en volume à 27°C de $1,29 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$. On voit ainsi que l'accord est quantitatif, c'est à dire que la loi de Reynolds, avec la viscosité macroscopique du fluide est bien vérifiée pour des distances supérieures à 5 nm. L'incertitude essentielle est sur la courbure de la sphère qu'il faut déterminer idéalement à l'endroit exact du contact et que nous avons mesurée avec un pied à coulisse pour ces première expériences. Dans l'avenir, nous disposerons d'un profilomètre pour déterminer plus précisément le profil de la sphère.

Nous avons obtenu les mêmes résultats avec du glycérol mouillant le pyrex. Du fait de sa grande sensibilité à la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère, la viscosité expérimentale obtenue se compare un peu moins bien à celle des tables.

Ce résultat n'est pas un résultat nouveau puisqu'il a déjà été trouvé dans le passé par Georges *et al.* (1993) [72] qui ont étudié en détail le dodécane entre deux surfaces de verre métallisées. Dans leur étude, ils arrivent à la conclusion, que l'hydrodynamique macroscopique s'applique entre deux surfaces en remplaçant éventuellement la distance D entre les surfaces par une distance $D_{eff} = D - 2d_{imm}$ où d_{imm} est l'épaisseur d'une couche adsorbée, immobile, dont l'épaisseur est de 1 ou 2 épaisseurs moléculaire. Cette première expérience valide les performances de la machine construite pour les mesures de nanorhéologie.

3.3 Mesure de forces d'adhésion

3.3.1 Expérience

Au cours d'une expérience, on observe, en général, à l'intérieur d'un contact pyrex-pyrex en présence de dodécane, une hystérésis de la force statique marqué par un pic d'adhésion entre les surfaces à la reculée. La figure 3.4 représente une courbe de mesure de force statique typique.

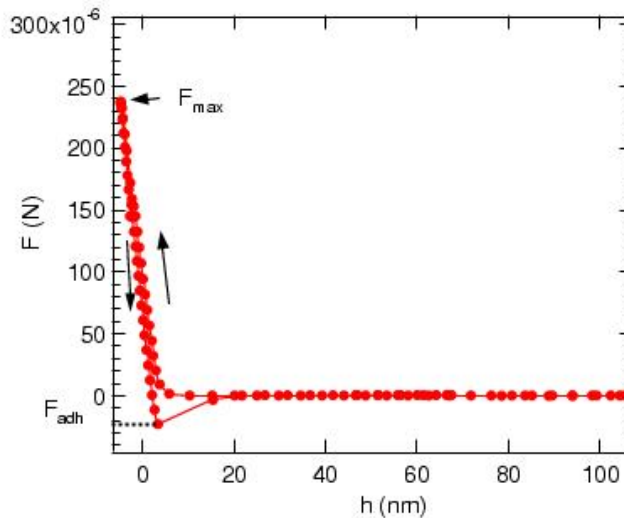


FIG. 3.4 – Évolution de la force statique exercée sur le plan en fonction de la distance sphère-plan. On effectue un aller et un retour. À l'aller, les surfaces sont initialement éloignées, puis rapprochées : on n'observe pas de force d'interaction jusqu'au contact où les deux surfaces se repoussent. On «charge» le plan jusqu'à une force F_{max} . Au retour, la courbe ne se superpose pas à la courbe aller : il y a une hystérésis. On observe que la force devient négative, signe d'une adhésion entre les surfaces. On mesure uniquement la force d'arrachement notée F_{adh} à cause de l'instabilité mécanique.

Nous avons étudié la force d'adhésion en fonction de deux paramètres différents : la force maximale appliquée entre les deux surfaces et le temps de contact entre les deux surfaces, à charge nominale donnée.

La figure 3.5(a) représente l'évolution de la force d'arrachement en fonction de la force maximale appliquée au moment du contact. Les barres d'erreur sont supérieures à la résolution de la machine. Elles sont dues à l'imprécision des mesures car nous avons choisi une vitesse de déplacement relatif des surfaces assez importante $2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour pouvoir étudier des petits temps de contact : il faut 10 secondes pour appliquer une force de $30 \mu\text{N}$. On observe que le pic d'adhésion, sur ces surfaces, dépend beaucoup de la force normale. La force normale maximale a été étudiée typiquement entre 0,1 et 1 millinewton. Pour fixer un ordre de grandeur le poids d'une bille de rayon $R = 1,8 \text{ mm}$ est $0,6 \text{ mN}$. La charge appliquée à la sphère est donc comparable à son poids. On remarque que la force d'adhésion, est beaucoup plus faible : elle varie typiquement entre 1 et $50 \mu\text{N}$. La dépendance entre la force d'arrachement ou force d'adhésion avec la charge normale est non linéaire. Elle suit une relation de type : $F_{adh} \propto F_{max}^{1/3}$ (figure 3.5(b))

En liaison avec les expériences de vieillissement de l'angle d'avalanche du matériau granulaire et pour tester sur ce contact l'hypothèse du fluage du contact, nous avons étudié l'évolution de la force d'adhésion avec le temps de contact, pour des temps de contact variant sur deux décades. Le résultat de cette étude est reporté sur la figure 3.6 Nous n'observons pas d'évolution de la force d'adhésion en fonction du temps de contact dans le contact pyrex-pyrex en présence de dodécane. Nous concluons donc à l'absence de fluage pour ce contact alors que la charge normale appliquée durant la phase de vieillissement est comparable au poids de la sphère que nous avons utilisée.

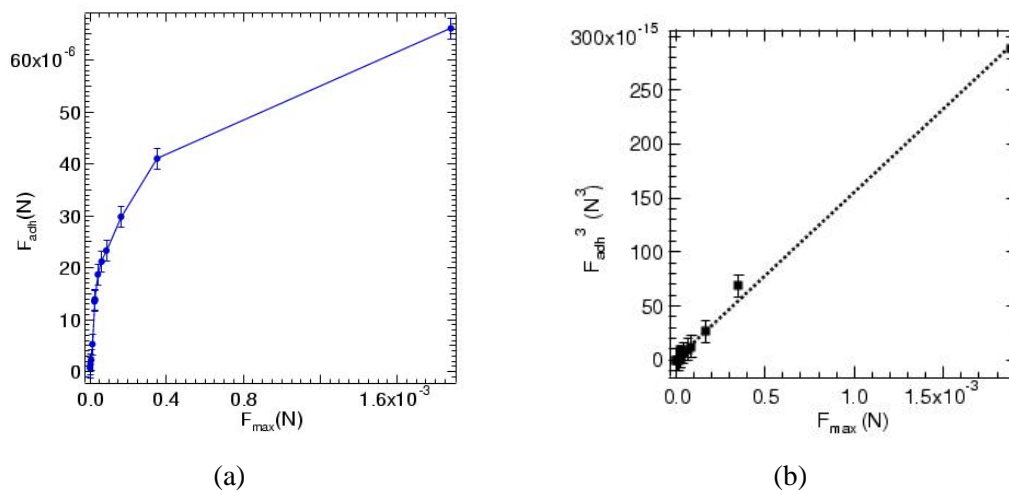


FIG. 3.5 – Évolution de la force d'arrachement avec la force maximale appliquée dans le contact.

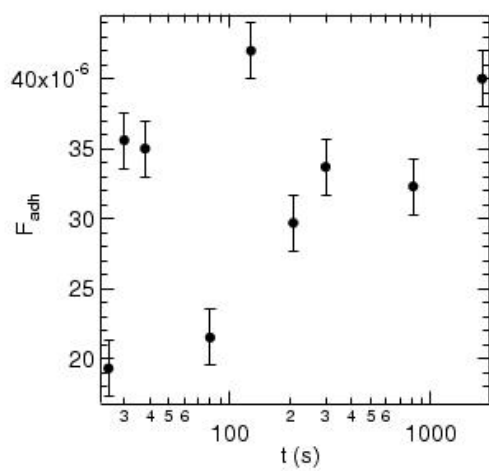


FIG. 3.6 – Évolution de la force d'arrachement avec le temps de contact. La force maximale choisie est $225 \pm 5 \mu\text{N}$.

3.3.2 Discussion

Le problème de la force d'adhésion entre une sphère et un plan lisse est un problème qui a beaucoup été étudié dans la littérature [103, 115, 96]. Dans le cas où les surfaces solides sont suffisamment rigides pour que l'on puisse négliger la déformation des solides sous l'effet des forces d'adhésion, les travaux de Derjaguin, Müller et Tabor [96, 70] montrent que la force d'adhésion entre deux sphères s'exprime comme :

$$F_{adh} = 4\pi\gamma_{SL}R \quad (3.12)$$

Ceci n'est en fait rien d'autre que le résultat de l'approximation de Derjaguin que nous avons déjà rencontrées. Dans le cas où les solides sont peu rigides, ou bien que les interactions sont importantes, dans de l'air sec par exemple, il faut tenir compte du fait que les forces d'adhésion déforment les solides. Cette déformation est importante au bord de la zone de contact. Johnson, Kendall et Roberts [70, 116, 103, 104] ont résolu le problème dans le cas où les forces d'adhésion sont dominantes par rapport aux forces élastiques dans cette zone. La force d'adhésion est alors :

$$F_{adh} = 3\pi\gamma_{SL}R \quad (3.13)$$

D'autres théories plus compliquées explorent les situations intermédiaires, mais conduisent toutes à une force d'adhésion de la forme $F_{adh} = \alpha\pi\gamma_{SL}R$ avec α compris entre 3 et 4.

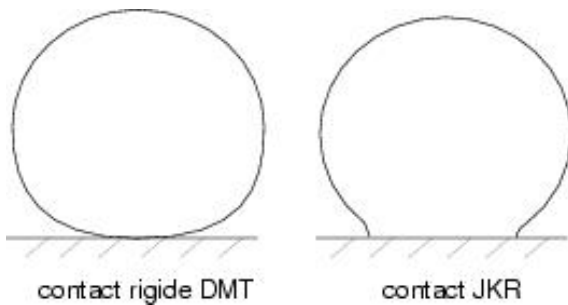


FIG. 3.7 – *Contacts DMT et JKR.*

Le point commun de ces théories est de donner une force d'adhésion indépendante de la charge normale. De fait, les expériences effectuées avec des SFA à lame de mica, ne mentionnent pas de dépendance de la force d'adhésion avec la charge normale.

La situation est différente avec des surfaces rugueuses. Les premiers travaux de Tabor sur la mesure des forces d'adhésion des métaux dans le vide font état de forces d'adhésion dépendant linéairement de la charge normale. Plus exactement, Tabor prédit cette dépendance en fonction du principe selon lequel l'aire réelle de contact intime entre les surfaces rugueuses est proportionnelle à la charge normale.

Il explique toutefois que cette dépendance n'est pas souvent observée expérimentalement du fait de la décharge élastique : pour mesurer la force d'adhésion induite par tous les contacts solide-solide, il faut qu'ils cèdent en même temps, ce qui suppose un matériau suffisamment ductile pour que les jonctions en bord de la zone de contact s'étirent pendant que le centre de la zone se décharge. Tabor [19] observe une telle dépendance linéaire de la force d'adhésion avec la charge normale dans l'indium, matériau très ductile.

En ce qui concerne notre système pyrex-pyrex dans le dodécane, nous pouvons considérer qu'il n'est certainement pas assez lisse pour que le contact intime des solides soit assuré dans toute la zone du contact

de Hertz. Ceci apparaît clairement dans l'ordre de grandeur de la force d'adhésion mesurée. La valeur maximale de $F_{max}/4\pi R$ est $2,6 \text{ mJ.m}^{-2}$, ce qui est très inférieur à ce qu'on peut attendre pour la tension de surface pyrex dodécane. Par ailleurs, le pyrex n'est pas très ductile, et les interactions solide-solide dans un liquide ne sont en général pas considérées comme suffisamment importantes pour induire des déformations des solides.

Nous proposons donc d'interpréter cette expérience avec la loi DMT, mais en prenant une tension superficielle effective γ_{eff} tenant compte du fait que l'aire réelle de contact représente seulement une fraction de l'aire de contact de Hertz :

$$\gamma_{eff} = \gamma_{SL} \frac{A_r}{A_{Hertz}} \quad (3.14)$$

En prenant comme Tabor une aire réelle A_r proportionnelle à la charge normale, et du fait que l'aire de contact de Hertz varie comme $F_N^{2/3}$, on obtient $F_{adh} \propto F_N^{1/3}$, ce qui correspond effectivement à la dépendance que nous observons. Plus précisément, si nous appliquons le modèle de Tabor :

$$A_r = \frac{F_{max}}{H} \quad (3.15)$$

où H est la dureté, et avec la loi de Hertz :

$$A_{Hertz} = \pi \left[\frac{3F_{max}R}{4E^*} \right]^{2/3} \quad (3.16)$$

où E^* est le module d'Young réduit, R le rayon de la sphère, on obtient :

$$F_{adh} = 4 \frac{\gamma_{SLR}}{H} \left[\frac{4E^*}{3R} \right]^{2/3} F_{max}^{1/3} \quad (3.17)$$

Le préfacteur expérimental de $F_{adh}/F_{max}^{1/3}$ obtenu à partir des données de la figure 3.5(b) est $1.5 \cdot 10^{-10} \text{ N}^{2/3}$. En prenant pour le verre des propriétés mécaniques moyennes : $E^* = 90 \text{ GPa}$, $H = 6 \text{ GPa}$ (valeur moyenne du verre sodique et de la silice [6]), on trouve une valeur de la tension superficielle pyrex dodécane qui est : $\gamma_{SL} = 0,28 \text{ J.m}^2$. Cette valeur à un ordre de grandeur comparable à ce qui peut être attendu pour une tension de surface solide-liquide.

En conclusion, nous avons construit un appareil à force de surface qui permet d'étudier des forces d'adhésion de portée nanométrique. Nous avons montré, dans le cas du contact pyrex-pyrex en présence de dodécane liquide, qu'il existe une force d'adhésion entre ces surfaces. Cette force d'adhésion ne dépend pas du temps de contact entre les solides, c'est à dire que ces surfaces ne fluent pas aux échelles de temps étudiées. Nous avons pu mettre en évidence la dépendance non linéaire de la force d'adhésion avec la force normale appliquée. cette dépendance peut s'expliquer à partir d'une déformation plastique des aspérités à l'intérieur du contact de Hertz entre les surfaces. Une telle observation n'avait à notre connaissance jamais été reportée dans la littérature.

Conclusion et perspectives

Dans ce travail, nous avons étudié plusieurs propriétés des fluides hors équilibre en milieu confiné et leurs conséquences sur les lois de contact entre deux solides en milieu humide.

À l'échelle macroscopique, nous avons étudié l'évolution temporelle de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire humide. Nous avons montré que, comme le coefficient de friction solide statique, l'angle d'avalanche d'un empilement de billes de verre sphériques submillimétriques évolue avec l'âge du tas. L'augmentation de l'angle d'avalanche est un phénomène lent, logarithmique, caractéristique d'un vieillissement. Nous avons étudié les paramètres physiques dont dépend ce vieillissement. Nous avons montré que le vieillissement dépend de l'usure des billes de verre utilisées. Cet effet de l'usure est réversible et le milieu granulaire peut être régénéré par lavage des débris d'usure et des particules fines. Nous avons aussi montré que, comme en friction solide, le phénomène de vieillissement dépend de la contrainte appliquée dans la phase de repos. Ainsi, le coefficient de vieillissement mesuré si on laisse le tas vieillir à l'horizontale où à un angle proche de son angle de repos sont différents. Nous avons présenté des premiers résultats concernant le vieillissement de billes de verre en présence d'une vapeur différente de la vapeur d'eau en mettant au point un dispositif de contrôle de la vapeur d'éthanol et en étudiant le vieillissement de l'angle d'avalanche en présence de vapeur d'alcool. Enfin, nous avons confirmé, sur des mesures s'étalant sur cinq décades de temps, que l'humidité contrôle de façon cruciale ce phénomène de vieillissement qui disparaît en présence d'air sec.

Cette première partie de l'étude nous a conduit à nous intéresser plus spécifiquement aux propriétés d'un gaz confiné entre deux surfaces. Nous avons, dans un premier temps, étudié une vapeur entre deux surfaces parallèles idéales. Il est connu depuis dix-huitième siècle qu'un gaz peut condenser entre deux parois mouillantes à une pression inférieure à sa pression de vapeur saturante en volume. Malgré son importance dans l'interprétation des isothermes d'adsorption dans les milieux mésoporeux, la dynamique de ce phénomène, appelé condensation capillaire, n'avait pas, jusqu'à présent, été étudiée. Nous avons calculé la forme du noyau critique et la barrière d'énergie qui lui est associée, pour passer d'une phase gaz - métastable - à une phase liquide. Il n'est pas possible de résoudre analytiquement la forme du noyau critique, cependant nous avons montré qu'il est possible d'obtenir un résultat approché en bon accord avec le résultat numérique complet. Nous avons pu ainsi démontrer que la barrière est grande en général (de l'ordre de $100 kT$) et diverge quand la distance de confinement devient comparable à la taille critique de condensation. Ce calcul permet de comprendre l'existence de grandes métastabilités associées à la condensation capillaire. Ce résultat nouveau a des conséquences importantes pour l'interprétation des boucles d'hystérésis dans les isothermes d'adsorption puisque la métastabilité intrinsèque de la vapeur n'est pratiquement jamais évoquée. Afin de donner une justification plus microscopique à cette approche, nous avons complété ce travail par des simulations numériques d'un fluide inhomogène à l'échelle mésoscopique dans un système à deux

dimensions. Cette approche à partir d'un modèle de Landau-Ginzburg dépendant du temps nous a permis de confirmer quantitativement les scénarios prévus à partir d'arguments macroscopiques.

Après avoir montré que la nucléation de ponts liquides entre des surfaces n'est pas un phénomène «immédiat», nous sommes revenus à l'interprétation des expériences de vieillissement de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire en présence d'humidité. Nous avons proposé un mécanisme l'augmentation du coefficient de friction effectif à partir de l'existence d'une force d'adhésion dépendant du temps due aux ponts liquides de condensation capillaire. Le modèle repose sur l'idée que la condensation capillaire se produit au niveau des aspérités des surfaces en contact et que le processus de nucléation est un processus thermiquement activé. En supposant que la distribution des énergies d'activation est large, nous avons interprété l'existence d'une force d'adhésion évoluant sur des larges échelles de temps. Ce modèle permet de rendre compte à la fois de la dépendance du coefficient de friction avec le logarithme de l'âge du tas, ainsi que de la dépendance de ce vieillissement avec l'humidité.

Pour déterminer l'importance relative des mécanismes de fluage des contacts et de création d'une force d'adhésion dépendant du temps due aux ponts liquides, nous avons développé au laboratoire un nouvel appareil à force de surface. Cet appareil permet de mesurer par une méthode directe la force dans un contact de verre, en milieu liquide ou en atmosphère humide. Cet appareil mesure les forces entre une sphère millimétrique ou centimétrique et un plan pour une distance entre les deux «grains modèles» variant entre zéro et un micron avec une résolution de 0,1 nm. Cet appareil permet d'étudier la force statique et dynamiques entre les deux objets. Nous avons utilisé ce dispositif pour effectuer des premières mesures de force d'adhésion entre deux surfaces de pyrex légèrement rugueuses en milieu liquide (dodécane). Dans ce contact, et pour une charge équivalente au poids de la bille, nous avons observé sur des temps d'attente variant d'une dizaine à un millier de secondes, l'absence de fluage de ces contacts en présence d'une force normale de 1600 μN . En revanche, nous avons observé une dépendance non linéaire de la force d'adhésion avec la force normale. Nous avons montré que cette dépendance peut s'interpréter dans le cadre du modèle de Tabor à partir de l'écrasement plastique des aspérités, à l'intérieur du contact de Hertz.

Ce travail a apporté quelques réponses mais il a aussi posé un certain nombre de questions. Il est intéressant de proposer à ce stade quelques perspectives, surtout orientées sur les possibilités offertes par la construction de cet appareil.

La machine à force de surface construite permet de mesurer directement des forces de contact entre deux grains modèles. Il est donc désormais possible d'étudier l'évolution temporelle de la force d'adhésion dans un contact verre-verre rugueux, avec des surfaces immergées ou en présence d'air humide pour mesurer directement l'effet des ponts liquides. Il sera aussi intéressant d'étudier la force d'adhésion pour un système pour lequel les interactions sont simples comme par exemple le couple métal-alcane présentant des interactions de van der Waals bien caractérisées. La machine développée permettant d'étudier des surfaces opaques, les outils sont désormais disponibles pour une telle étude.

Au prix d'un effort d'instrumentation supplémentaire, consistant à disposer d'un environnement thermique contrôlé autour de la machine à force de surface, il serait intéressant d'étudier la transition de phase du deuxième ordre qui existe sur la courbe de coexistence liquide-gaz. L'approche théorique et numérique ainsi que l'appareil expérimental développés durant cette thèse devraient permettre d'étudier directement le

déplacement du point critique en milieu confiné. On peut, dans l'avenir espérer étudier directement la disparition de l'hystérésis et la température critique dans le pore idéal que constitue l'espace entre les surfaces d'un appareil à force de surface afin d'améliorer la compréhension des expériences d'adsorption dans les poreux.

Enfin, les performances dynamiques de la machine permettent d'étudier la dynamique d'un liquide condensé à l'intérieur d'un contact solide-solide.

Bibliographie

- [1] M. ABRAMOWITZ et I. STEGUN. *Handbook of mathematical functions, with formulas, graphs, and mathematical tables*. Dover Publications, New-York, 1965.
- [2] A. W. ADAMSON. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley, New-York, 5th édition, 1990.
- [3] J. Van ALSTEN et S. GRANICK. « Molecular tribometry of ultrathin liquid films ». *Phys. Rev. Lett.*, 61(22):2570–3, 1988.
- [4] J.C. ARNELL et H.L. MCDERMOT. « Sorption hysteresis ». Dans *Solid/Gas Interface*, pages 113–121, London, 1957. Butterworths scientific publications.
- [5] G. ASCH. *Les capteurs en instrumentation industrielle*. Dunod, Paris, 1991.
- [6] M.F. ASHBY et D. JONES. *Matériaux. 1 : propriétés et applications*. Dunod, Paris, 1991.
- [7] R. AVEYRARD, J. H. CLINT, D. NEES, et V. PAUNOV. « Size-dependent lens angles for small oil lenses on water ». *Coll. and surf. A*, 146:95–111, 1999.
- [8] R. AVEYRARD, J. H. CLINT, V. N. PAUNOV, et D. NEES. « Capillary condensation of vapours between two solids surfaces : Effects of line tension and surface forces ». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:155–163, 1999.
- [9] P.C. BALL et R. EVANS. « Temperature dependence of gas adsorption on a hysteresis mesoporous solid: Capillary criticality and hysteresis ». *Langmuir*, 5:714–23, 1989.
- [10] V. BAROGHEL-BOUNY. *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons*. Laboratoire central des ponts et chaussées, Paris, 1994.
- [11] T. BAUMBERGER. « Contact dynamics and friction at solid-solid interface: Material versus statistical aspects ». *Solid State Comm.*, 102(2-3):175–85, 1997.
- [12] D. BEAGLEHOLE, E.Z. RADLINSKA, B.W. NINHAM, et H.K. CHRISTENSON. « Inadequacy of lifshitz theory for thin liquid films ». *Phys. Rev. Lett.*, 66(16):2084–87, 1991.
- [13] E. BEN-NAÏM, J.B. KNIGHT, E.R. NOWAK, H.M. JAEGER, et S.R. NAGEL. « Slow relaxation in granular compaction ». *Physica D*, 123(1-4):380–385, 1998.
- [14] G. BINNIG, Ch. GERBER, E.STOLL, T.R. ALBRECHT, et C.F. QUATE. « Atomic resolution with atomic force microscope ». *Europhys. Lett.*, 3(12):1281–6, 1987.
- [15] G. BINNIG, C.F. QUATE, et C. GERBER. « Atomic force microscope ». *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930–3, 1986.
- [16] E. M. BLOKHUIS. « Line tension between two surface phases on a substrate ». *Physica A*, 202:402–419, 1994.
- [17] L. BOCQUET, E. CHARLAIX, S. CILIBERTO, et J. CRASSOUS. « Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation ». *Nature*, 396(6713):735–737, 1998.

- [18] R. BOREL, . CRETINON, et L. MORIN. « Vérification des hygromètres avec des solutions salines saturées ». Rapport Technique, CETIAT, 1992.
- [19] F.P. BOWDEN et D. TABOR. *The Friction and Lubrification of Solids*. Clarendon Press, Oxford, 1950.
- [20] Y. BRÉCHET et Y. ESTRIN. « The effect of strain rate sensitivity on dynamics friction of metals ». *Scripta Metallurgica et Materiala*, 30:1449, 1994.
- [21] R.L. BROWN et J.C. RICHARDS. *Principle of Powder Mechanics*. Pergamon Press, Oxford, 1970.
- [22] S. R. BROWN et C. H. SCHOLZ. « Closure of random elastic surfaces at contact ». *J. Geoph. Res.*, 90(B7):5531–5545, 1985.
- [23] S. BRUNAUER, P.H. EMMET, et E. TELLER. « Adsorption of gases in multimolecular layers ». *J. Am. Chem. Soc.*, 60:309–319, 1938.
- [24] M. CAPONERI, S. DOUADY, S. FAUVE, et C. LAROCHE. « Dynamics of avalanches in a rotating cylinder ». Dans E. GUAZZELLI et L. OGER, éditeurs, *Mobile Particulate Systems*, pages 331–366, Dordrecht, 1995. Kluwer Academic Publishers.
- [25] P. M. CHAIKIN et T.C. LUBENSKY. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [26] H.K. CHRISTENSON. « Adhesion between surfaces in undersaturated vapors– a reexamination of the influence of meniscus curvature and surface forces. ». *J. Coll. Interf. Sci.*, 121(1):170–178, 1987.
- [27] H.K. CHRISTENSON. « Capillary condensation due to van der waals attraction in wet slits ». *Phys. Rev. Lett.*, 73(13):1821–25, 1994.
- [28] CHRONOS. *La mesure de la fréquence des oscillateurs*. Masson, Paris, 1991.
- [29] N. V. CHURAEV, G. STARKE, et J. ADOLPHS. « Isotherms of capillary condensation influenced by formation of adsorption films ». *J. Colloid Interf. Sci.*, 221:246–53, 2000.
- [30] S. CILIBERTO et C. LAROCHE. « Energy dissipation in solid friction ». *Eur. Phys. J. B*, 9(3):551–8, 1999.
- [31] J. P. CLEVELAND, S. MANNE, D. BOCEK, et P.K. HANSMA. « A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy ». *Rev. Sci. Instrum.*, 64(2):403–5, 1993.
- [32] L. H. COHAN. « Sorption hysteresis and the vapor pressure of concave surfaces ». *J. Am. Chem. Soc.*, 60:433–435, 1938.
- [33] M. W. COLE et W.F. SAAM. « Excitation spectrum and thermodynamic properties of liquid films in cylindrical pores ». *Phys. Rev. Lett.*, 32(18):985–8, 1974.
- [34] J. CRASSOUS. « Étude d'un pont liquide de courbure nanométrique. Étude statique et dynamique ». Thèse de doctorat, ENS Lyon, 1994.
- [35] J. CRASSOUS, E. CHARLAIX, et J.-L. LOUBET. « Capillary condensation between high-energy surfaces. an experimental study with a surface force apparatus ». *Europhys. Lett.*, 28(1):37–42, 1994.
- [36] J. CRASSOUS, E. CHARLAIX, et J.-L. LOUBET. « Nanoscale investigation of wetting dynamics with a surface force apparatus ». *Phys. Rev. Lett.*, 78(13):2425–8, 1997.

- [37] J. CRASSOUS, J.-L. LOUBET, et E. CHARLAIX. « Adhesion force between high energy surfaces in vapor atmosphere ». *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 366:33–38, 1995.
- [38] B. CRÉTINON. « Mesure des paramètres de l'air humide ». *Technique de l'Ingénieur*, R3 045:1–17.
- [39] M.J. CUNNINGHAM, S.T. CHENG, et W.W. CLEGG. « A differential interferometer for scanning force microscopy ». *Meas. Sci. Technol.*, 5:1350–1354, 1994.
- [40] H. Van DAMME. « Pâtes granulaires : entre mécanique et physico-chimie ». Dans *Colloque physique et mécanique des matériaux granulaires*, Champs sur Marne, 2000. LCPC.
- [41] R. DEFAY et I. PRIGOGINE. *Tension Superficielle et Adsorption*. Desoer, Liège, 1951.
- [42] B. V. DERJAGUIN. « Theory of capillary condensation in the pores of sorbent and other capillary phenomena taking into account the disjoining action of polymolecular liquid films ». *Prog. Surf. Sci.*, 40:46–61, 1992.
- [43] B.V. DERJAGUIN. *Kolloid Zeits.*, 69:155–164, 1934.
- [44] B.V. DERJAGUIN. *Acta Physicochim URSS*, 12:181, 1940.
- [45] B.V. DERJAGUIN, N. V. CHURAEV, et V.M. MULLER. *Surface Forces*. Plenum, New-York, 1987.
- [46] J. H. DIETERICH et B. D. KILGORE. « Direct observation of frictional contacts : New insights for state-dependent properties ». *Pageoph.*, 143(1/2/3):283–302, 1994.
- [47] J.H. DIETERICH. « Time-dependent friction in rocks ». *J. Geoph. Res.*, 77:790–806, 1978.
- [48] J.H. DIETERICH et G. CONRAD. « Effect of humidity on time and velocity-dependent friction in rocks ». *J. Geoph. Res.*, 89(B6):4196–4202, 1984.
- [49] J.H. DIETERICH et B.D. KILGORE. « Imaging surface contacts: Power law contact distributions and contact stresses in quartz, calcite, glass and acrylic plastic ». *Pageoph*, 256:219–239, 1996.
- [50] H. T. DOBBS. « Line tension at wetting: Interface displacement model beyond the gradient-squared approximation ». *Physica A*, 201:457–481, 1993.
- [51] J. DRELICH. « The significance and magnitude of the line tension in three-phase (solid-liquid-fluid) systems ». *Coll. and surf. A*, 116:43–54, 1996.
- [52] J. DURAN. *Sables, poudres et grains*. Eyrolles, Paris, 1997.
- [53] B. EVANS et C. GOETZE. « The temperature variation of hardness of olivine and its implication for polycrystalline yield stress ». *J. Geoph. Res.*, 84:5505–24, 1979.
- [54] R. EVANS. « The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids ». *Adv. Phys.*, 28(2):143–200, 1979.
- [55] R. EVANS. Dans J. CHARVOLIN, J.-F. JOANNY, et J. ZINN-JUSTIN, éditeurs, *Liquids and Interfaces*. Elsevier Science, New-York, 1989.
- [56] R. EVANS et U. Marini Bettolo MARCONI. « The role of wetting films in capillary condensation and rise : Influence of long range forces ». *Chem. Phys. Lett.*, 114(4):415–422, 1985.
- [57] R. EVANS, U. Marini Bettolo MARCONI, et P. TARAZONA. « Fluids in narrow pores: Adsorption, capillary condensation and critical points ». *J. Chem. Phys.*, 84(4):2376–99, 1986.
- [58] P. EVESQUE. « Analysis of the statistics of sandpile avalanches using soil-mechanics results and concepts ». *Phys. Rev. A*, 43(6):2720–40, 1991.
- [59] P. EVESQUE et J. RASCHENBACH. « Caractérisation d'avalanches de billes dans un cylindre tournant ». *C. R. Acad. Sci.*, 307(Série II):223–26, 1988.

- [60] L.R. FISHER et J.N. ISRAELACHVILI. « Direct experimental verification of the kelvin equation for capillary condensation ». *Nature*, 277(5697):548–549, 1979.
- [61] L.R. FISHER et J.N. ISRAELACHVILI. « Direct measurement of the effect of meniscus forces on adhesion: A study of the applicability of macroscopic thermodynamics to microscopic liquid interfaces ». *Colloids and Surfaces*, 3(4):303–19, 1981.
- [62] A. G. FOSTER. *Trans. Faraday Soc.*, 28:645, 1932.
- [63] P. FRANTZ, N. AGRAIT, et M. SALMERON. « Use of capacitance to measure surface forces. 1. measuring distance separation with enhanced spatial and time resolution ». *Langmuir*, 12:3289–94, 1996.
- [64] P. FRANTZ, A. ARTSYKHOVICH, et M. SALMERON. « Use of capacitance to measure surface forces. 2. application to the study of contact mechanics ». *Langmuir*, 13:5957–61, 1997.
- [65] N. FRAYSSE, H. THOMÉ, et L. PETIT. « Humidity effects on the stability of a sandpile ». *Eur. Phys. J. B*, 11(4):615–619, 1999.
- [66] C. GABAY, 2000. Communication privée.
- [67] L. D. GELB, K.E. GUBBINS, R. RADHAKRISHNAN, et M. SLIWINKA-BARTOWIAK. « Phase separations in confined systems ». *Rep. Prog. Phys.*, 62:1573–1659, 1999.
- [68] P.-G. De GENNES. « Granular matter: A tentative view ». *Rev. Mod. Phys.*, 71(2):S374–82, 1999.
- [69] E. GEORGES. « *Dispersion et forces de surface dans les hydrocarbures* ». Thèse de l’université, École Centrale de Lyon, 1996.
- [70] J.-M. GEORGES. *Frottement, Usure et Lubrification*. Eyrolles-CNRS Editions, Paris, 2000.
- [71] J.-M. GEORGES, J.-L. LOUBET, et A. TONCK. « Mesure des forces de surface et nanorhéologie ». *C.R.A.S.*, 9(2):87–105, 1992.
- [72] J.-M. GEORGES, S. MILLOT, J.-L. LOUBET, et A. TONCK. « Drainage of thin liquid films between relatively smooth surfaces ». *J. Chem. Phys.*, 98(9):7345–7360, 1993.
- [73] W. GIBBS. *The Scientific Papers*. Dover, New-York, 1961.
- [74] B.S. GIRGIS. « A multilayer thickness relationship applicable to pore size analysis of silica gel ». *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 23:19–27, 1973.
- [75] C. GODRECHE et J.-P. BOUCHAUD. « Entropy barrier and slow relaxation in some random walk models ». *J. Physics A*, 28(23):L603–11, 1995.
- [76] P. GONDRET. « *Hydrodynamique de suspensions monotailles et bitailles en écoulement oscillant* ». Thèse de doctorat, Université Lyon I, 1993.
- [77] K. GOTO, M/ SASAKI, S. OKUMA, et K. HANE. « A double-focus lens interferometer for scanning force microscopy ». *Rev. Sci. Instrum.*, 66(5):3182–85, 1995.
- [78] Y. GRASSELLI et H. HERRMANN. « On the angles of dry granular media ». *Physica A*, 246:301–12, 1997.
- [79] J. A. GREENWOOD et J.B.P. WILLIAMSON. « Contact of nominally flat surfaces ». *Proc. Roy. Soc.*, A243:300–319, 1966.
- [80] J.A. GREENWOOD. « The area of contact between rough surfaces and flats ». *J. Lubric. Tech. Trans. ASME*, 1:81–91, 1967.

- [81] S.J. GREGG et K.S.W. KING. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London, 1967.
- [82] W.B. HAINES. « A note on the cohesion developed by capillary forces in ideal soil ». *J. Agric. Sci.*, 15:529–43, 1925.
- [83] T. C. HALSEY et A. J. LEVINE. « How sandcastles fall ». *Phys. Rev. Lett.*, 80(14):3141–4, 1998.
- [84] J. H. DIETERICH. « Time-dependent friction in rocks ». *J. Geophys. Res.*, 77:3690–3697, 1972.
- [85] G. S. HEFFELINGER, F. Van SWOL, et K. E. GUBBINS. « Adsorption hysteresis in narrow pores ». *J. Chem. Phys.*, 89(8):5202–05, 1988.
- [86] F. HESLOT, T. BAUMBERGER, B. PERRIN, B. CAROLI, et C. CAROLI. « Creep, stick-slip, and dry-friction dynamics: experiments and a heuristic model ». *Phys. Rev. E*, 49(6):4973–88, 1994.
- [87] J.P. HIRTH et G.M. POUND. *Condensation and Evaporation: Nucleation and Growth Kinetics*. Pergamon Press, London, 1963.
- [88] D.J. HORN, D.T. SMITH, et W. HALLER. « Surface forces and viscosity of water measured between silica sheets ». *Chem. Phys. Letter*, 162(4-5):404–408, 1989.
- [89] R.G. HORN, D.R. CLARK, et M.T. CLARKSON. « Direct measurement of surface forces between sapphire crystals in aqueous solutions ». *J. Mat. Res.*, 3(3):413–416, 1988.
- [90] R.G. HORN et D.T. SMITH. « Analytic solution for the three-layer multiple beam interferometer ». *Applied-Optics*, 30(1):59–65, 1991.
- [91] D.J. HORNBAKER, R. ALBERT, I. ALBERT, A.-L. BARABASI, et P. SHIFFER. « What keep sandcastle ». *Nature*, 387:765–6, 1997.
- [92] R.P. ICZKOWSKI. « Mercury penetration into aggregates of spheres ». *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 5:516–519, 1966.
- [93] New Focus INC.. « http://www.newfocus.com/online_catalog/ ». Home Page.
- [94] J. O. INDEKEU. « Line tension near the wetting transition: Results from an interface displacement model ». *Physica A*, 183:439–461, 1992.
- [95] J. ISRAELACHVILI. « Thin film studies using multiple-beam interferometry ». *J. Coll. Interf. Sci.*, 44(2):259–272, 1973.
- [96] J. ISRAELACHVILI. *Intermolecular & Surface Forces*. Academic Press, London, second édition, 1992.
- [97] J. ISRAELACHVILI et G. ADAMS. « Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm ». *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 74:975–1001, 1978.
- [98] J. ISRAELACHVILI et D. TABOR. « The measurement of van der waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm ». *Proc. R. Soc. Lond. A*, 331:19–38, 1972.
- [99] J.N ISRAELACHVILI, YOU-LUNG-CHEN, et H. YOSHIZAWA. « Relationship between adhesion and friction forces ». *J. Adh. Sci. Tech.*, 8(11):1231–49, 1994.
- [100] J. ISRAELASVILI et D. TABOR. « Van der waals forces: Theory and experiment ». *Prog. Surf. Membr. Sci.*, 7:1–55, 1973.
- [101] M. IWAMATSU et K. HORII. « Capillary condensation and adhesion of two wetter surfaces ». *J. Colloid Interf. Sci.*, 182:400–406, 1996.

- [102] J.-F. JOANNY. « *Le mouillage : quelques problèmes statiques et dynamiques* ». Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1985.
- [103] K.L. JOHNSON. *Contact mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [104] K.L. JOHNSON. « Adhesion and friction between a smooth elastic spherical asperity and a plane surface ». Dans *Proc. Royal Soc. Lond.*, volume 453, pages 163–79, London, 1997. Royal Society of London.
- [105] S. KRUYER. « The penetration of mercury and capillary condensation in packed spheres ». *Trans. Far. Soc.*, 59:1758–1767, 1958.
- [106] L. LANDAU et E. LIFCHITZ. *Élasticité*. Mir, Moscou, 1982.
- [107] S. LÁNYI. « Analysis of linearity errors of inverse capacitance position sensors ». *Meas. Sci. Technol.*, 9:1757–64, 1998.
- [108] A. LECLOUX et J.P. PIRARD. « The importance of standard isotherms in the analysis without pore shape model ». *J. Colloid. Interf. Sci.*, 70(2):265–281, 1979.
- [109] C. LUESSE, J. Van ALSTEN, G. CARSON, et S. GRANICK. « Drive mechanism for a surface force apparatus ». *Rev. Sci. Instrum.*, 59(5):811–812, 1988.
- [110] K. LUM, D. CHANDLER, et J. D. WEEKS. « Hydrophobicity at small and large length scales ». *J. Phys. Chem. B*, 103:4570–77, 1999.
- [111] W. D. MACHIN. « Temperature dependence of hysteresis and the pore size distributions of two mesoporous adsorbents ». *Langmuir*, 10:1235–40, 1994.
- [112] G. MAKOSCH et B. DROLLINGER. « Surface profile measurement with a scanning differential ac interferometer ». *Applied Optics*, 23(24):4544–4553, 1984.
- [113] G. MASON. « The effect of pore space connectivity on the hysteresis of capillary condensation in adsorption-desorption isotherms ». *J. Colloid. Interf. Sci.*, 88:36–46, 1.
- [114] T. G. MASON, A.J. LEVINE, D. ERTAS, et T.C. HALSEY. « Critical angle of wet sandpiles ». *Phys. Rev. E*, 60(5):5044–7, 1999.
- [115] J. MAUGIS. Dans J.H. LEE, éditeur, *Adhesive bonding*, New-York, 1991. Plenum Pub.
- [116] P.-E. MAZERAN. « *Microscopie à force atomique et imagerie mécanique* ». Thèse, École Centrale de Lyon, 1998.
- [117] C. MONTHUS et J.-P. BOUCHAUD. « Models of traps and glass phenomena ». *J. Physics A*, 29(14):3847–69, 1996.
- [118] K. MORISHIGE et M. SHIKIMI. « Adsorption hysteresis and pore critical temperature in a single cylindrical pore ». *J. Chem. Phys.*, 108(18):7821–24, 1998.
- [119] S. NASUNO, A. KUDROLLI, A. BAK, et J.P. GOLLUB. « Time-resolved studies of stick-slip friction in sheared granular layers ». *Phys. Rev. E*, 58:2161–71, 2.
- [120] G. NOMARSKI. « Microinterféromètre différentiel à ondes polarisées ». *J. Phys.. Radium*, 16:9S–13S, 1955.
- [121] E.R. NOWAK, J.B. KNIGHT, E. Ben NAÏM, H.M. JAEGER, et S.R. NAGEL. « Density fluctuations in vibrated granular materials ». *Phys. Rev. E*, 57(2):1971–82, 1998.
- [122] F.M. ORR, L.E. SCRIVEN, et A.P. RIVAS. « Pendular rings between solids : Meniscus properties and capillary force ». *J. Fluid. Mech.*, 67:723–742, 1975.

- [123] D. W. OXTOBY. Nucleation. Dans D. HENDERSON, éditeur, *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, Chapitre 10, pages 407–442. Marcel Dekker, New-York, 1992.
- [124] J. PEACHEY, J. Van ALSTEN, et S. GRANICK. « Design of an apparatus to measure the shear response of ultrathin liquid films ». *Rev. Sci. Instrum.*, 62(2):463–473, 1991.
- [125] B.N.J. PERSSON. *Sliding Friction*. Springer, Berlin, 2000.
- [126] W. PIETSCH et H. RUMPF. *Chem. Ing. Tech.*, 15:885, 1967.
- [127] O. PITOIS. « *Assemblée de grains lubrifiés : élaboration d'un modèle expérimental et étude de la loi de contact* ». Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, 1999.
- [128] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, et B. P. FLANNERY. *Numerical Recipes in Fortran 77*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [129] E. RABINOWICZ. *The Friction and Lubrication of Solids*. John Wiley and Sons, New-York, 1965.
- [130] A. RAOOF. « *Adsorption, distribution et dynamique de l'eau dans les milieux poreux* ». Thèse de doctorat, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1998.
- [131] R.C. REID, J. M. PRAUSNITZ, et B. E. POLING. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, New-York, 1988.
- [132] G. REITER, A. DEMIREL, et S. GRANICK. « From static to kinetic friction in confined liquid films ». *Science*, 263:1741–1744, 1994.
- [133] G. REITER, A.L. DEMIREL, J. PEANASKY, L.L. CAI, et S. GRANICK. « Stick to slip transition and adhesion, of lubricated surfaces in moving contact ». *J. Chem. Phys.*, 101(3):2606–2615, 1994.
- [134] F. RESTAGNO, L. BOCQUET, et T. BIBEN. « Metastability and nucleation in capillary condensation ». *Phys. Rev. Lett.*, 84(11):2433–36, 2000.
- [135] B. RINN, P. MAAS, et J.-P. BOUCHAUD. « Multiple scaling regimes in simple aging models ». *Phys. Rev. Lett.*, 84(23):5403–6, 2000.
- [136] J.S. ROWLINSOM et B. WIDOM. *Molecular Theory of Capillarity*. Clarendon Press, Oxford, 1982.
- [137] W.F. SAAM et M.W. COLE. « Excitation and thermodynamics for liquid-helium films ». *Phys. Rev. B*, 11(3):1086–105, 1975.
- [138] J.E. SADER, J.W.M. CHON, et P. MULVANEY. « Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers ». *Rev. Sci. Instrum.*, 70(10):3967–9, 1999.
- [139] J.E. SADER, I. LARSON, P. MULVANEY, et L.R. WHITE. « Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers ». *Rev. Sci. Instrum.*, 66(7):3789–98, 1995.
- [140] S. A. SAFRAN. *Statistical Thermodynamics of Surfaces Interfaces and Membranes*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1996.
- [141] C.H. SCHOLTZ. *The Mechanism of Earthquakes and Faulting*. Cambridge university press, Cambridge, 1990.
- [142] C.H. SCHOLTZ, P. MOLNAR, et J.T. ENGELDER. « The role of asperity indentation and ploughing in rock friction ». *J. Geoph. Res.*, 77:6392–6406, 1972.
- [143] C. SCHÖNENBERGER et S. F. ALVARADO. « A differential interferometer for force microscopy ». *Rev. Sci. Instrum.*, 60(10):3131–3134, 1989.
- [144] W. O. SMITH. « Capillary retention of liquid in assemblages of homogeneous spheres ». *Phys. Rev.*, 36:524–530, 1930.

- [145] I. SOGA, A. DHINOJWALA, et S. GRANICK. « Optorheological studies of sheared confined fluids with mesoscopic thickness ». *Langmuir*, 14(5):1156–1161, 1998.
- [146] A.M. STEWART et H.K. CHRISTENSON. « Use of magnetic forces to control distance in a surface force apparatus ». *Meas. Sci. Technol.*, 1:1301–1303, 1990.
- [147] D. TABOR et R.H.S. WINTHERTON. « The direct measurement of normal and retarded van der waals forces ». *Proc. R. Soc. Lond. A*, 312(1511):435–450, 1969.
- [148] V. TALANQUER et D.W. OXTOBY. « Nucleation on a solid substrate: A density functional approach ». *J. Chem. Phys.*, 104(4):1483–92, 1996.
- [149] V. TALANQUER et D.W. OXTOBY. « Nucleation in a slit pore ». submitted to *J. Phys. Chem.*, 2000.
- [150] P. TEGZES, R. ALBERT, M. PASKVAN, A. L. BARABASI, T. VICSEK, et P. SCHIFFER. « Liquid-induced transitions in granular media ». *Phys. Rev. E*, 60(5):5823–6, 1999.
- [151] S. M. THOMSON, K.E. GUBBINS, J. P. R. WALTON, R.A.R. CHANTRY, et J. S. ROWLINSOM. « A molecular dynamics study of liquid drops ». *J. Chem. Phys.*, 81:530–42, 1984.
- [152] W. THOMSON. « On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid ». *Proc. Royal Soc. Edinburgh*, pages 448–52, 1870.
- [153] A. TONCK. « Développement d'un appareil de mesure des forces de surface et de nanorhéologie ». Thèse, École Centrale de Lyon, 1989.
- [154] A. TONCK, J.M. GEORGES, et J.L. LOUBET. « Measurement of intermolecular forces and the rheology of dodecane between alumina surfaces ». *J. Colloid and Interface Sci.*, 126:1, 1988.
- [155] F.J. ULM et P. ACKER. « Le point sur le fluage des bétons ». Rapport Technique, LCPC, 1998.
- [156] C. URSINI. « étude du vieillissement de l'angle d'avalanche d'un matériau granulaire ». Rapport Technique, Magistère Université Lyon I, 1999.
- [157] O. T. VALLS. « Numerical study of a simple langevin model for the kinetics of dense fluids ». *Phys. Rev. A*, 44(4):2596–2601, 1991.
- [158] L. VANEL, P. CLAUDIN, J.-P. BOUCHAUD, M. E. CATES, E. CLEMENT, et J.P. WITTMER. « Stresses in silos: Comparison between theoretical models and new experiments ». *Phys. Rev. Lett.*, 84(7):1439–42, 2000.
- [159] E. VINCENT, J. HAMMANN, M. OCIO, J.P. BOUCHAUD, et L.F. CUGLIANDO. « Slow dynamics and aging in spin glasses ». Dans *Complex Behaviour of Glassy Systems*, volume 476, pages 184–219, Berlin, 1997. Springer.
- [160] R. C. WEAST. *Handbook of Chemistry and Physics*. The Chemical Rubber Co, Cleveland, 1964.
- [161] J.P. WITTMER, M.E. CATES, et P. CLAUDIN. « Stress propagation and arching in static sandpiles ». *J. Phys. I*, 7:39–80, 1997.
- [162] P. R. Ten WOLDE. « Computer simulation study of gas-liquide nucleation in a lennard-jones system ». *J. Chem. Phys.*, 109(22):9901–18, 1998.
- [163] Y. C. YORTSOS. « Probing pore structures by sorption isotherms and mercury porosimetry ». Dans *Experimental Methods in the Physical Sciences*, numéro 35, pages 69–115, New-York, 1999. Academic Press.
- [164] A.C. ZETTMEOYER. *Nucleation*. Marcel Dekker, New-York, 1969.
- [165] R. ZSIGMONDY. *Z. anorg. chemie*, 71:356, 1911.

Résumé L'angle d'avalanche d'un tas de billes de verre dans un cylindre est modifié en présence de forces de cohésion. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude de l'évolution lente, ou «vieillissement», de l'angle d'avalanche avec l'âge du tas. Nous avons montré que l'augmentation logarithmique du coefficient de friction effectif entre les billes dépend de l'humidité de l'atmosphère, ce qui peut être expliqué quantitativement par une augmentation progressive de la force d'adhésion due à la condensation de liquide entre les grains. Nous avons également mis en évidence d'autres paramètres influençant le vieillissement : usure, position du tas au repos ; et observé des effets de vieillissement en présence d'éthanol. Nous avons étudié en détail la métastabilité et les effets de nucléation de la condensation capillaire. Nous avons calculé l'énergie d'activation pour condenser un pont liquide entre deux surface parallèles parfaitement lisses. Cette énergie d'activation diverge quand la taille du confinement s'approche de la distance critique de nucléation. Ainsi, l'énergie d'activation est très souvent très supérieure à l'énergie d'agitation thermique. Nous avons ensuite montré qu'il est possible de faire un modèle de condensation capillaire thermiquement activé entre les rugosités des billes qui rend compte de la dépendance temporelle du vieillissement observé avec les billes de verre. Enfin, nous avons construit un appareil à forces de surface qui permet d'étudier les interactions statiques et dynamiques entre les surfaces à l'échelle du rayon de Kelvin, c'est à dire à l'échelle du nanomètre. Après avoir décrit le principe et les performances de cet appareil, nous exposons des premiers résultats concernant la nanorhéologie de fluides simples en milieu confiné ainsi que des mesures de la dépendance de la force d'adhésion entre des surfaces de verre par rapport à la force normale et au temps de contact.

Mots-clés : Appareil à Forces de Surfaces (SFA), granulaires humides, condensation capillaire, nucléation, friction, adhésion, poreux, métastabilité.

Abstract This work concerns the influence of liquid bridges on macroscopical surfaces. It also deals with the nucleation mechanism of the meniscus of liquid. The maximum stability angle in a granular material, also called avalanche angle of glass beads in a rotating drum is modified if there is some cohesion between the beads. We have studied, first, the slow evolution of the avalanche angle with the resting time of the heap. This is called the aging of the avalanche angle. We have shown that aging is not only influenced by humidity but also by wear. The experiments indicate a smaller aging if the resting angle is far from the avalanche angle. We also report aging of the apparent friction coefficient of glass beads in presence of an organic vapour of ethanol. This increase of the adhesion between the beads can be related to an increase of the wetted area due to capillary condensation. In order to interpret this dynamics, we have studied the metastability and the effects of nucleation of the capillary condensation. The energy barrier to condense a liquid bridge is much larger than the thermal energy of the system when the width of the pore tends to the critical nucleation distance. We have then proposed a model of thermally activated nucleation between rough surfaces which explain our experiences on glass beads. We have built a new surface force apparatus to study the statical and dynamical interactions at the length scale imposed by capillary condensation, i.e. at nanometric level. First results in nanorheology of simple fluids in a confined geometry and of the influence of the contact time and normal force on adhesion are reported.

Key-Words : Surface Forces Apparatus (SFA), moist granular, capillary condensation, nucleation, friction, porous material, metastability