



Étude expérimentale et numérique des phénomènes thermomécaniques lors de la congélation de produits alimentaires. Application à des structures multicouches.

Brice Tremeac

► To cite this version:

Brice Tremeac. Étude expérimentale et numérique des phénomènes thermomécaniques lors de la congélation de produits alimentaires. Application à des structures multicouches.. Génie des procédés. Université de Nantes, 2004. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-00378026⟩

HAL Id: tel-00378026

<https://theses.hal.science/tel-00378026v1>

Submitted on 23 Apr 2009

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.



HAL Authorization

UNIVERSITÉ DE NANTES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE L'UNIVERSITÉ DE NANTES

ÉCOLE DOCTORALE
MÉCANIQUE, THERMIQUE ET GÉNIE CIVIL

Année 2005

N° attribué par la bibliothèque

E	D	0	3	6	7	-	1	6	4
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

ÉTUDE EXPERIMENTALE ET NUMERIQUE DES PHENOMENES THERMOMECHANIQUES LORS DE LA CONGELATION DE PRODUITS ALIMENTAIRES. APPLICATION A DES STRUCTURES MULTICOUCHES

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : Génie des Procédés

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Brice TREMEAC

Le 16 décembre 2005, devant le jury ci-dessous

Président	M. MOES Nicolas, <i>professeur • Ecole Centrale - Nantes</i>
Rapporteurs	M. FLICK Denis, <i>professeur • INAPG - Paris</i> M. REYNAUD Martin, <i>professeur • INSA - Lyon</i>
Examineurs	M. GARNIER Bernard, <i>maître de Conférences • Université de Nantes</i> M. LE BAIL Alain, <i>professeur • ENITIAA - Nantes</i> M ^{lle} ROUDAUT Gaëlle, <i>maître de Conférences • ENSBANA -Dijon</i>
Membres invités	M. DATTA, Ashim K., <i>professeur • Cornell University- Etats Unis</i> M ^{lle} .HAYERT Murielle, <i>maître de Conférences • ENITIAA - Nantes</i> M. PHAM Tuan Q., <i>professeur • University of South Wales - Australie</i>

*Directeur de thèse : M. Alain LE BAIL
Co-encadrante : M^{lle}. Murielle HAYERT*

**Etude expérimentale et numérique des
phénomènes thermomécaniques lors
de la congélation de produits
alimentaires. Application à des
structures multicouches**

UNIVERSITÉ DE NANTES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE L'UNIVERSITÉ DE NANTES

ÉCOLE DOCTORALE
MÉCANIQUE, THERMIQUE ET GÉNIE CIVIL
Année 2005

Etude expérimentale et numérique des phénomènes thermomécaniques lors de la congélation de produits alimentaires. Application à des structures multicouches

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : Génie des Procédés

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Brice TREMEAC

Remerciements

Arrivé au bout de ce travail effectué au sein du laboratoire GENie des Procédés, Environnement, Agroalimentaire à l'ENITIAA de Nantes, je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à l'ensemble des personnes qui m'ont permis de le mener à terme.

Je tiens à remercier tout d'abord Alain LE BAIL, Professeur à l'ENITIAA de Nantes et directeur de thèse, et à Murielle HAYERT, Maître de Conférences à l'ENITIAA de Nantes et co-encadrante de ma thèse, de m'avoir encadré conjointement et d'avoir pu bénéficier aussi bien de leurs conseils et compétences scientifiques que leurs qualités humaines, et me donner toute l'autonomie nécessaire pour mener à bien ce projet. Une mention spéciale pour ma co-encadrante sans qui ce manuscrit ne serait pas ce qu'il est et pour ses réponses à mes nombreuses « petites questions ».

Je remercie les rapporteurs, le Pr. Denis FLICK et le Pr. Martin REYNAUD, pour avoir expertisé avec attention ce manuscrit ainsi qu'aux membres du jury.

Je suis reconnaissant au Pr. Ashim K. DATTA pour m'avoir accueilli au sein de son équipe lors de mon séjour à Cornell University. Je souhaite remercier le Pr. Nicolas MOES de m'avoir intégré à son équipe au sein de l'Ecole Centrale de Nantes et également à Jessy LEFEUVE pour m'avoir mis le pied à l'étrier pour toute la partie numérique de ce travail.

Je voudrais remercier le Pr. Q. Tuan PHAM pour ses conseils et ses compétences scientifiques lors de sa venue au sein du laboratoire.

Merci à toute l'équipe du GPA de l'ENITIAA : le personnel technique et administratif (le PPO) ainsi que le personnel enseignant pour leur bonne humeur, leur compétence, leur disponibilité offrant un cadre de travail idéal. Mais également pour les barbecues et apéros prolongés ...

Sans oublier mes collègues doctorants. Dans le désordre, un grand merci à : Olivier, Samira, Nasser, Abdellah, Alexandra, Matthieu, Vanessa...Une mention spéciale pour mes colocataires de bureau : Alexandre et Ruben qui m'ont évité de faire un « jeté d'écran » à travers la pièce et m'ont supporté. J'ai beaucoup apprécié leur joie de vivre, les soirées et les longues et nombreuses pauses café notamment lors des derniers mois de mon travail et leur soutien. Ces quelques années sont pour moi inoubliables.

Je ne saurais exprimer tout l'amour et la reconnaissance que j'ai pour ma famille, le soutien qu'ils m'ont apporté, pour m'avoir donné les moyens depuis le début de réaliser ma passion.

Enfin un merci affectueux à Fanny qui est le pilier indispensable à ce travail.

A Roger et Gabriel

Nomenclature	V
Introduction	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	7
I. Généralités sur la congélation d'une matrice alimentaire	9
I.1. Différents états de l'eau dans les systèmes biologiques	9
I.2. Diagramme de phase eau/glace	13
II. Aspects thermiques de la congélation d'une matrice biologiques : résolution numérique et propriétés thermophysiques	14
II.1. Mise en équation	17
II.2. Méthodes de résolution	18
II.3. Evaluation des propriétés thermophysiques	18
II.3.1. <u>Température de congélation commençante (T_{cc})</u>	18
II.3.2. <u>Quantité de glace en fonction de la température</u>	18
II.3.3. <u>Eau non congelable</u>	19
II.3.4. <u>Chaleur spécifique apparente ($C_{p,app}$) et Enthalpie (H)</u>	20
II.3.5. <u>Conductivité thermique (λ)</u>	21
II.3.6. <u>Masse volumique (ρ)</u>	23
III. Aspects mécaniques de la congélation d'une matrice biologique : modélisation et propriétés mécaniques	23
III.1. Mise en équation du problème mécanique	23
III.2. Méthodes de résolution	26
III.3. Evaluation des propriétés mécaniques	28
III.3.1. <u>Principe des mesures des propriétés mécaniques</u>	28
III.3.2. <u>Etat de l'art sur la mesure des propriétés mécaniques de solide avec ou non de changement de phase</u>	32
III.3.2.a. <i>Avec changement de phase</i>	32
III.3.2.b. <i>Caractérisation du comportement mécanique de la glace pure</i>	34
III.3.2.c. <i>Caractérisation du comportement mécanique de matrices humides</i>	40
IV. Couplage thermomécanique de biomatériaux au cours d'un changement de phase	45
IV.1. Mise en évidence d'un couplage thermomécanique	45
IV.1.1. <u>Cas général d'un couplage thermomécanique : exemple du séchage</u>	45
IV.1.2. <u>Cas particulier des matrices humides alimentaires en congélation</u>	46
IV.2. Résolution et modélisation du couplage thermomécanique	47

Chapitre 2 : Matériels et méthodes	49
I. Propriétés des matériaux	51
I.1. Détermination de la teneur en eau	51
I.2. Préparation des échantillons pour les essais mécaniques	51
II. Propriétés thermiques	52
II.1. Détermination de la température de congélation commençante (T_{cc})	52
II.2. Détermination de l'enthalpie de changement d'état et de la chaleur spécifique	52
II.3. Détermination de la conductivité thermique	53
III. Propriétés mécaniques	55
III.1. Essais en grandes déformations	55
III.1.1. <u>Protocole de mesure de la déformation en fonction de la charge (tests en traction)</u>	55
III.1.2. <u>Protocole de mesure du coefficient de Poisson</u>	56
III.1.3. <u>Protocole de mesure en relaxation</u>	57
III.2. Essais en petites déformations	57
III.2.1. <u>Protocole de mesure des propriétés mécaniques en fonction de la température</u>	57
III.2.2. <u>Protocole de mesure du coefficient linéaire d'expansion</u>	58
IV. Simulation numérique	59
IV.1. Géométrie et Maillage	60
IV.2. Algorithme de calcul et Hypothèses	61
IV.3. Post traitement	62
IV.4. Validation du champ de température	62
V. Protocoles expérimentaux de validation des résultats de modélisation	63
V.1. Procédés de congélation	63
V.2. Mesures de la température	63
V.3. Mesures du déplacement global	63
Chapitre 3 : Aspects numériques	65
I. Introduction	67
II. Description du problème thermomécanique – schémas de résolution	67
II.1. Problème thermique	68
II.2. Problème mécanique	68

III. Implantation numérique sous ABAQUS [®] /Standard	68
III.1. Problème thermique	68
III.2. Problème mécanique	69
IV. Elément de validation	70
IV.1. Influence des données d'entrées de la loi de comportement	70
IV.2. Validation des champs de températures	70
 Chapitre 4 : Propriétés thermiques et mécaniques des matériaux d'étude	 73
I. Propriétés thermiques	75
I.1. Teneur en eau et point de congélation commençante	75
I.2. Chaleur spécifique apparente	75
I.3. Conductivité thermique	79
II. Propriétés mécaniques	81
II.1. Texturomètre	81
II.1.1. <u>Tests de traction simple- influence de la température</u>	81
II.1.1.a. Coefficient de Poisson	81
II.1.1.b. Influence de l'état du matériau sur les tests de traction	82
II.1.1.c. Module d'Young	85
II.1.1.d. Test de relaxation	87
II.1.2. <u>Influence de la vitesse de charge sur les tests mécaniques</u>	90
II.2. Viscoélastocimètre (DMA)	92
II.2.1. <u>Variation du module d'Young complexe en fonction de la température</u>	92
II.2.2. <u>Influence de la température sur le coefficient d'expansion thermique</u>	99
II.3. Comparaison entre les deux méthodes de mesure sur l'évolution du module d'Young en fonction de la température	101
III. Conclusion	104
 Chapitre 5 : Résultats numériques du couplage thermomécanique	 106
I. Validation du modèle thermomécanique découplé sous ABAQUS [®] .	108
I.1. Validation du maillage	108
I.2. Validation du modèle thermique	110
I.3. Validation du modèle mécanique	111

II. Etude d'un système simple monocouche (cas A)	113
II.1. Evolution de la contrainte et du déplacement en différents points de la structure	114
II.2. Etude de la sensibilité sur les propriétés mécaniques	119
III. Etude d'un système complexe bicouche (cas B1 et B2)	127
III.1. Cas du système B1 ou biplaque	127
III.2. Cas du système B2 ou cylindres imbriqués	130
IV. Conclusion	135
Conclusion générale et Perspectives	138
Bibliographie	144

NOMENCLATURE

$\bar{T}$	Température virtuelle	°C
[Me]	Matrice élémentaire masse	-
[N]	Matrice ligne des fonctions d'interpolation	-
{a}	Vecteur des paramètres d'approximation	-
{u _n }	Variable nodale	-
A _T	Fonction de changement de temps	-
a _w	Activité de l'eau	-
B _H	Constante = $-(x_{tw} - x_b)LT$	J.°C.kg ⁻¹
C	Masse de soluté dissoute dans 100g d'eau	g
C _p	Chaleur spécifique	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
C _{p,app}	Chaleur spécifique apparente	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
D ^e	Taux de déformation	s ⁻¹
e	Epaisseur	m
e ₁	Epaisseur du matériau 1	m
e ₂	Epaisseur du matériau 2	m
E	Module d'Young	Pa
E(0)	Module d'Young instantané (t=0s)	Pa
E'	Module de stockage	Pa
E''	Module de perte	Pa
e _i	Energie interne spécifique	J
F	Force	N
f _d	Force de volume	N.m ⁻³
G(t)	Module de cisaillement	Pa
h	Hauteur	m
h ₁	Hauteur du matériau 1	m
h ₂	Hauteur du matériau 2	m
H	Enthalpie	J.kg ⁻¹
I	Intensité	A
K	Coefficient de transfert global	W.m ⁻² .K ⁻¹
K(t)	Module de déformation	Pa
L	Longueur	m
L ₁	Longueur du matériau 1	m
L ₂	Longueur du matériau 2	m
L _l	Chaleur latente	J.kg ⁻¹
M	Masse	g
M _i	Nœuds	
M _m	Masse molaire	kg.mol ⁻¹
p	Pression de vapeur d'eau dans le produit	Pa
p ⁰	Pression de vapeur de l'eau pure	Pa
q	Flux de chaleur	W
Q	Puissance linéique	W.m ⁻¹
R	Ecrouissage isotrope	Pa
R	Résistance linéique	Ω.m ⁻¹
S	Contrainte	Pa
S ₀	Section	m ²
t	Temps	s

T	Température	°C
T_{cc}	Température de congélation commençante	°C
u	variable	-
U	Déplacement	-
w	Quantité d'eau	%
x_b	Fraction d'eau non congelable	-
x_i	Taux de glace	-
x_{tw}	Fraction d'eau totale	-
Φ	Fraction volumique causée par le changement de phase de l'eau pure (=0.087)	-
Ω	Domaine continu	-
Ω_e	Sous domaine	-
$[\Phi]$	Matrice de fonctions d'interpolation	-
α	Coefficient de dilatation/contraction linéaire	°C ⁻¹
β	Coefficient de Talyor-Quiney	Pa
β_T	Rampe de température	°C.s ⁻¹
δD^e	Taux de déformation virtuelle	s ⁻¹
δu	Champ de vitesse virtuelle	m.s ⁻¹
ε	Déformation	%
ε_v	Déformation vraie	%
λ	Conductivité	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
θ	Température	K
ρ	Masse volumique	kg.m ⁻³
ρ_0	Masse volumique de l'échantillon à température ambiante	kg.m ⁻³
ρ_w	Masse volumique de l'eau	kg.m ⁻³
σ	Contrainte	Pa
σ_e	Limite d'élasticité	Pa
σ_v	Contrainte vraie	Pa
ν	Coefficient de Poisson	-

*INDICES**

f	Congelé
i	glace
u	Non congelé
s	solide
w	eau
1,2,3	Directions dans l'espace

*EXPOSANTS**

(e)	Elastique
(p)	Plastique
(T)	Thermique
(m)	mécanique

* Dans le cas où la variable concernée n'est pas définie précédemment

INTRODUCTION

La congélation est l'une des méthodes privilégiées pour accroître la durée de conservation des produits alimentaires. Cette méthode de conservation concerne à la fois des produits intermédiaires destinés à être transformés par les industriels, mais aussi des produits finis directement mis à la disposition des consommateurs. Elle repose sur la transformation de l'eau liquide en glace provoquant ainsi une diminution de l'activité de l'eau du produit. Ceci induit à la fois une réduction de l'activité microbiologique et un ralentissement des réactions biochimiques, responsables de la dégradation de sa qualité. Certains produits alimentaires sont constitués de couches successives aux caractéristiques (de composition, thermophysiques, etc..) très différentes entre elles. Ces produits complexes (produits fourrés, panés, plats cuisinés...) présentent une hétérogénéité à une échelle qui perturbe la physique des transferts de chaleur :

- i) phase solide (viande...),
- ii) phase liquide ou semi liquide (sauce...),
- iii) phase gazeuse (lame d'air entre les couches, panages...).

Sur le plan de la conduite des procédés, la présence de lame d'air, par exemple, entre les couches ou une modification du rapport des phases en présence va influencer directement sur la température finale de sortie du surgélateur à temps de séjour égal.

De plus, le comportement thermodynamique de ces systèmes est influencé par la présence d'une quantité importante d'eau. L'eau se distingue par des propriétés thermophysiques atypiques. Outre un maximum de densité à l'état liquide vers $+4^{\circ}\text{C}$ et des énergies de solidification et surtout de vaporisation très élevées, l'augmentation du volume spécifique lors de la solidification demeure une propriété singulière que très peu de corps possèdent (eau, silicium, ...). En fonction de sa teneur et de sa disponibilité l'eau contenue dans une matrice alimentaire a différentes fonctions : milieu de dilution, d'hydratation, de transport etc..... Aussi, sa solidification induit des phénomènes physiques :

- Modification des propriétés thermiques
- Expansion volumique induisant des contraintes mécaniques
- Phénomène de diffusion de masse (croissance des cristaux)

De tous ces phénomènes physiques, l'influence de la température sur les phénomènes de transferts couplés (masse chaleur) a été de loin la plus étudiée. En contre partie, le phénomène mécanique a été lui plus modestement traité dans le cas de matrices alimentaires tant sur le plan expérimental que sur le plan de la modélisation. Pourtant, la compréhension du couplage entre thermique et mécanique permettrait d'expliquer la majorité des phénomènes

d'endommagement observés lors de la congélation, tels que l'apparition de macro ou micro fissures, de décollement etc.....

Aussi, la modélisation du couplage entre les transferts et la déformation des matrices alimentaires est un des enjeux importants quant aux diagnostics et pronostics que l'on peut porter sur le comportement des structures solides. Les contraintes thermiques causées par l'expansion volumique de l'eau lors de la congélation sont le plus souvent négligées en terme d'impact sur la qualité de l'aliment.

L 'état de l'art sur les propriétés thermomécaniques propres au changement d'état de solidification de l'eau pure met en évidence l'existence d'un nombre significatif de travaux. La modélisation du couplage thermique et mécanique a fait l'objet de nombreux travaux dans des domaines divers (géologie, cryochirurgie, océanographie ...). Toutefois, dans le domaine du couplage thermomécanique survenant lors du changement de phase eau-glace d'une matrice alimentaire, peu de travaux ont été publiés malgré l'intérêt de telles études.

Dans ce contexte, nous nous sommes attachés, en premier lieu, à développer les outils expérimentaux nécessaire à la caractérisation des propriétés thermiques et mécaniques de systèmes alimentaires. Pour ce faire, deux matrices alimentaires ont donc été choisies : un gel de méthylcellulose (Tylose®) qui possède des propriétés thermophysiques proches de celles de la viande à été choisie ainsi que le chocolat qui, à l'inverse de la Tylose®, n'est que très faiblement hydraté. Ces deux systèmes ont permis de développer par la suite un modèle thermomécanique décrivant l'évolution des contraintes et du champ de déformation pour une structure simple et deux structures bi-couche, en cours de congélation. Cette étude motivée par le nombre très réduit de références sur ce sujet, l'a également été par l'intérêt potentiel pour les industries agroalimentaires, en particulier pour la conduite de la congélation et la maîtrise de l'apparition de fissure en surface des produits. D'autres champs d'application tels que la cryochirurgie, cryoconservation sont également potentiellement intéressés par une telle étude.

La présentation de ce travail s'articule autour de cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, après une présentation générale de la congélation, l'étude bibliographique s'intéresse, dans un premier temps, aux caractéristiques thermiques et à la modélisation des transferts thermiques dans un produit lors de la congélation. Par la suite, après une présentation générale des paramètres mécaniques et de leurs mesures expérimentales, une attention particulière est portée sur les propriétés thermiques et mécaniques de la glace pure et des matrices biologiques. Un rappel des méthodes mises en

œuvre pour la modélisation du problème couplé thermique et mécanique lors d'un changement d'état est fait.

Un second chapitre décrit le matériel utilisé et les méthodes employées au cours de la partie expérimentale de ce travail. La majorité des techniques expérimentales employés pour évaluer les propriétés thermiques mais surtout mécaniques des matrices biologiques lors du changement d'état eau-glace sont classiques mais leur mise en œuvre nécessite la maîtrise des outils et leur mise en œuvre.

Le troisième chapitre porte sur la modélisation des phénomènes couplés (thermique mécanique) dans le cas de géométrie plaque et cylindrique. Différentes hypothèses ont été faites : couplage thermique mécanique faible, encastrement de la structure sur la plaque froide... Dans un premier temps, un modèle thermique, en différences finies, a été développé sous MATLAB[®]. Ce modèle visait à la validation du module thermique du code de calcul commercial ABAQUS[®] (éléments finis) qui a été mis en œuvre pour la modélisation du problème couplé thermique et mécanique. Le chapitre présente les différentes équations utilisées par ce logiciel.

L'avant dernier chapitre présente les résultats expérimentaux de cette étude. Dans un premier temps, les mesures des paramètres thermophysiques (enthalpie, chaleur spécifique et conductivité thermiques principalement) obtenus pour la Tylose[®] et le chocolat sont présentés et commentés. Dans un second temps, les résultats expérimentaux des paramètres mécaniques sont détaillés. L'approche suivie a consisté dans une validation de nos protocoles expérimentaux à la littérature (cas de la pomme de terre) ; puis dans une comparaison des mesures des paramètres mécaniques en traction et en relaxation, à température constante, et en dynamique avec de petites déformations et en balayage de température.

Enfin le cinquième et dernier chapitre, présente les résultats obtenus pour le traitement global du problème posé. Le modèle thermique développé avec ABAQUS[®] est validé par le code développé sous MATLAB[®]. Le modèle mécanique a lui été validé par des mesures expérimentales de déplacement global d'une géométrie de type plaque monomatériau en cours de congélation. Des assemblages bimatériaux sont ensuite étudiés ; l'évolution des contraintes en cours de congélation est présentée et commentée.

Ce travail se termine par une conclusion présentant une synthèse des résultats et des perspectives de poursuite sont proposées.

CHAPITRE 1 :

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur la congélation d'une matrice alimentaire

La congélation d'une matrice biologique peut être définie comme l'abaissement de la température sous le point de congélation commençante, jusqu'à solidification d'une certaine quantité de l'eau contenue dans la matrice. La congélation est largement utilisée pour la conservation à long terme de matrice biologiques (aliments, tissus, ...) et permet la préservation de la plupart des qualités des aliments. Son pouvoir de conservation résulte globalement de la baisse de l'activité de l'eau du fait du changement de phase eau-glace. L'abaissement de la température a également pour effet de ralentir les cinétiques des réactions de dégradation et de limiter voire de stopper le développement des microorganismes. Cependant, certaines caractéristiques organoleptiques telles que le goût, la texture, et la valeur nutritive des aliments sont parfois affectées par la congélation. L'ampleur de ces dégradations dépend entre autres de la qualité initiale des produits mais aussi du contrôle du procédé de congélation et des étapes de stockage et de décongélation. Ces dégradations sont principalement liées à des phénomènes physiques induits par la cristallisation de l'eau et par les phénomènes de diffusion associés. Les réaction chimiques et biochimiques de dégradation peuvent être soit induites par ce phénomène de cristallisation soit simplement ralenties par la basse température.

I.1. Différents états de l'eau dans les systèmes biologiques

L'eau peut être présente à l'état liquide, solide ou vapeur. Différents «types » d'eau peuvent être observés dans une matrice biologique. L'état de l'eau dans un système biologique peut être représenté par un diagramme de type isotherme de sorption (Figure 1). Ce diagramme représente l'activité de l'eau du produit en fonction de son humidité absolue (Levine *et al.* (1991)). A l'équilibre, et à une température donnée, l'activité de l'eau est définie par le rapport suivant (eq. 1) :

$$a_w = \frac{p}{p^\circ} \quad (1.)$$

A partir de l'isotherme de sorption, plusieurs types d'eau peuvent être schématiquement distingués. Tout d'abord, on peut considérer l'eau fortement liée pour une activité comprise entre 0 et 0,2 – 0,3. Cette zone de l'isotherme de sorption correspond selon la majorité des auteurs à une couche mono moléculaire de molécules d'eau fixées sur les groupements polaires de certains composés, en particulier les protéines ou les groupements OH de

l'amidon. Cette eau fortement liée n'est pratiquement pas disponible comme solvant ou réactif et n'est pas susceptible de se solidifier. Pour les activités supérieures à 0,3, l'isotherme de sorption est plus ou moins linéaire. Cette zone est associée à de l'eau de moins en moins liée constituée de couches successives d'eau fixée sur la première par les liaisons hydrogène. La vapeur d'eau condensée dans les pores des substances alimentaires peut être ajoutée à cette catégorie d'eau disponible comme réactif ou comme solvant. Pour des activités supérieures à 0,7-0,8, l'eau devient faiblement liée puis libre. Il s'agit de la majorité de l'eau des produits alimentaires.

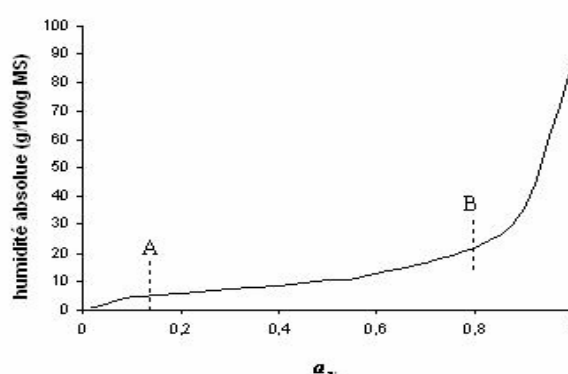


Figure 1. Schéma type d'une isotherme de sorption d'eau

Comme vu précédemment, il existe plusieurs états de l'eau dans un aliment. Cependant, toute l'eau ne se congèle pas. L'eau congelable correspond à l'eau susceptible de changer d'état. Pour la plupart des matrices biologiques, on admet que toute l'eau congelable est considérée comme immobilisée à une température d'environ -40°C (Heldman (1974)). Cela est dû au fait que lors du refroidissement la viscosité de l'eau présente dans la partie solution augmente. Elle est donc de moins en moins mobile et des phénomènes de vitrification de la phase amorphe concentrée peuvent apparaître avant la formation (éventuelle) de l'eutectique.

Phénomènes intervenant lors de la congélation

La solidification de l'eau pure se produit à 0°C sous pression atmosphérique. Cependant, l'état liquide peut être observé à une température inférieure à la température théorique de solidification; on parle alors de surfusion. L'eau présente dans les produits alimentaires l'est sous forme d'une solution saline. Cela a pour effet d'abaisser le point de solidification de

l'eau à une température inférieure à 0°C. Deux processus gouvernent le phénomène de cristallisation dans un procédé de congélation : la nucléation et la croissance des cristaux de glace.

Nucléation

L'existence d'un cristal de glace stable est précédée par l'apparition d'un nucleus à partir duquel le cristal pourra se développer. Le processus de production de ces nucléus s'appelle la nucléation. Les nucleus sont des groupes de molécules qui jouent le rôle d'interfaces pour la condensation de molécules additionnelles. Si les nucleus sont formés par un agrégat de molécules du liquide refroidi, la nucléation est dite homogène ou spontanée. Si les germes sont formés par des particules étrangères ou par des surfaces, la nucléation est dite hétérogène. La nucléation spontanée de la glace se produit à des températures de l'ordre de -40 °C. La nucléation hétérogène peut se produire à des températures plus élevées mais inférieures à zéro.

Croissance

La phase de nucléation est suivie d'une phase de croissance qui est contrôlée par deux phénomènes physiques : l'évacuation de la chaleur latente de la zone de cristallisation et la diffusion de l'eau vers les cristaux en croissance. Les molécules d'eau doivent diffuser de la masse du liquide vers le cristal pour s'ajouter au cristal croissant, et en même temps les molécules de soluté doivent quitter la surface de croissance du cristal. Le flux thermique détermine également le nombre de sites de nucléation formés. Or, la taille des cristaux est inversement proportionnelle au nombre de nucléus. Dans le cas d'une vitesse de progression rapide du front de changement de phase, la croissance des cristaux de glace initiaux qui est limitée par les phénomènes de diffusion est faible ; le taux de nucléation sera donc plus élevé que dans le cas d'une vitesse de déplacement faible (Reid (1997)).

Evolution de la température

La Figure 2 schématise l'évolution de la température d'un échantillon d'eau pure et d'une solution aqueuse diluée en fonction du temps de congélation (Akyurt *et al.* (2002)).

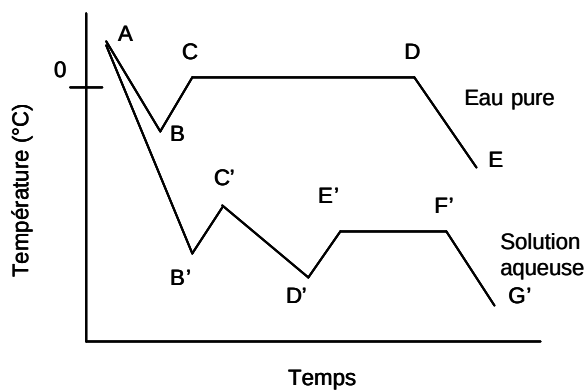


Figure 2. Evolution de la température d'un échantillon d'eau pure et d'une solution aqueuse diluée en fonction du temps de congélation (Akyurt et al. (2002)).

Pour l'eau pure, la température s'abaisse jusqu'à atteindre 0°C , sa température de changement de phase. Au moment où l'eau pure atteint cette température, aucun germe n'est présent dans le milieu et la nucléation ne peut pas avoir lieu. L'eau se refroidit jusqu'à la température du point B. Ce retard du processus de nucléation correspond au phénomène de surfusion. A partir du point B, la congélation s'amorce avec initiation de la nucléation. La chaleur latente dégagée par la formation des cristaux de glace provoque la remontée de la température de l'eau pure jusqu'à sa température de congélation (point C). L'eau se transforme en glace à température constante (CD). Toute l'eau est congelée au point D et la température de l'échantillon s'abaisse jusqu'à être en équilibre avec la température du milieu de refroidissement (DE).

Dans le cas d'une solution aqueuse, la température de début de congélation est inférieure à celle de l'eau pure. Ce phénomène, appelé abaissement cryoscopique, est dû à la présence de solides dissous et aux interactions existantes entre les différents constituants et l'eau de la solution considérée. L'amplitude de l'abaissement cryoscopique dépend de la nature de la solution et est inversement proportionnelle à la fraction molaire de l'eau dans la solution. Lors de la congélation de la solution, des cristaux de glace pure se forment dans la solution dont la concentration en soluté augmente. On observe pour certaines solutions un point eutectique pour lequel il y a formation simultanée de cristaux de glace et de cristaux de soluté. Ce mélange eutectique a une composition constante correspondant à la concentration saturante et la cristallisation de ce mélange (E'F') a lieu à température constante. Finalement, la température de la solution s'équilibre avec celle du milieu de refroidissement (F'G').

La plupart des substances biologiques et, en particulier les produits alimentaires, peuvent être assimilées à des solutions aqueuses diluées composées d'un nombre élevé de solutés. Ceci explique leur comportement complexe à la congélation, avec par exemple, des équilibres solide-liquide lents à s'établir et des équilibres métastables persistants. En conséquence, dans le cas des produits alimentaires, les transformations eutectiques sont très rarement observées. En contrepartie, on observe un phénomène de vitrification (transition vitreuse) qui survient de manière schématique lorsque deux phénomènes couplés, dépendant de la vitesse de refroidissement, se conjuguent : (i) la diffusion de l'eau congelable vers les cristaux devient limitant (tortuosité de la matrice) et (ii) la viscosité de l'eau qui augmente à basse température.

I.2. Diagramme de phase eau/glace

La majorité des matériaux deviennent plus denses quand ils sont refroidis. Pour des substances complexes solutés/eau elles sont plus denses à l'état congelé qu'à l'état solide. L'eau à l'état liquide a un point de densité maximum à $+3.98^{\circ}\text{C}$ (Akyurt *et al.* (2002)). Les cristaux de glace peuvent avoir des structures différentes. La glace la plus courante obtenue à pression atmosphérique est de type hexagonal, noté Ih. Elle est observée jusqu'à une pression de 200 MPa environ ; au-delà de cette pression, d'autres structures cristallines existent. La Figure 3 montre le diagramme de phase de l'eau. Ce diagramme montre les conditions de stabilité des différentes formes cristallines de glace. La ligne d'équilibre entre l'eau et la glace Ih a une pente négative, ce qui est la conséquence d'une densité plus importante du liquide par rapport au solide (pente dP/dT négative dans la relation de Clapeyron).

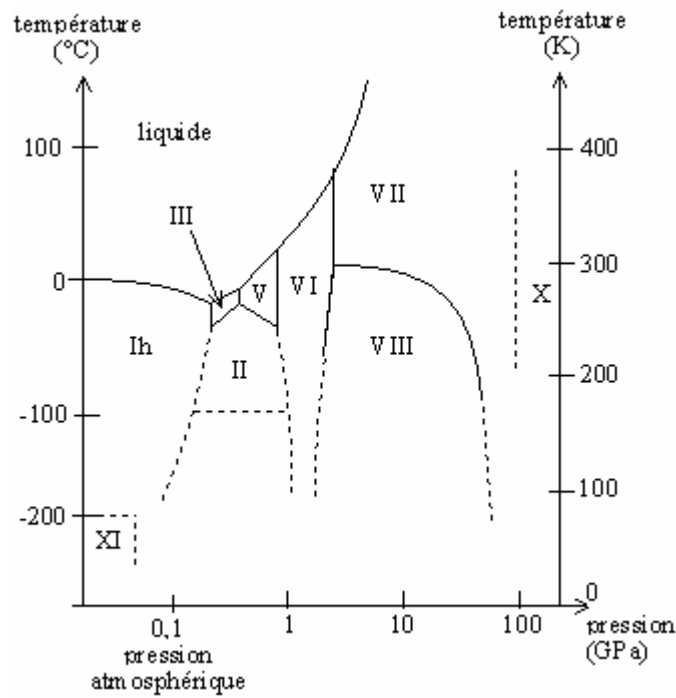


Figure 3. Diagramme de phase de la glace (Akyurt et al. (2002))

II. Aspects thermiques de la congélation d'une matrice biologiques : résolution numérique et propriétés thermophysiques

II.1. Mise en équation

La mise en équation du problème thermique est donnée par le premier principe de la thermodynamique qui fait le bilan des énergies échangées par un système pendant une transformation. Il relie travail, chaleur et énergie. La formulation locale traduit l'équilibre énergétique d'un volume infiniment petit :

$r \dot{e}_i$	$= \mathbf{s} : \dot{\mathbf{e}}$	$-\text{div } \vec{q}$	(2.)
Energie interne	Travail externe -Energie cinétique négligée si le chargement s'effectue à faible vitesse	Chaleur extérieure	

Avec e_i : énergie interne spécifique ; $\vec{q}$ flux le chaleur

Ainsi pour pouvoir résoudre complètement ce problème thermique, il faut exprimer l'énergie interne en fonction des variables d'état (température, déformation...). En général, un polymère soumis à une contrainte peut se déformer élastiquement ou plastiquement (cf partie mécanique)

Dans le cas de l'équation de chaleur en thermoélasticité, on a :

L'énergie interne	= énergie potentielle d'interaction	+ énergie d'agitation thermique	+ terme de couplage thermoélastique
	~ puissance élastique volumique	~ puissance calorifique volumique	Il vient du fait que la contrainte peut varier avec la température (dilatation/contraction thermique)

On a donc :

$$r \dot{\epsilon}_i = r C_p \dot{T} + \mathbf{s} : \dot{\mathbf{e}}^{(e)} - T \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial T} : \dot{\mathbf{e}}^{(e)} \quad (3.)$$

L'exposant (e) représentant un paramètre élastique

Le flux de chaleur provenant de la loi de Fourier :

$$\vec{q} = -l \text{ grad } \vec{T} \quad (4.)$$

En combinant les trois équations précédentes, on obtient alors :

$$r C_p \dot{T} = T \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial T} : \dot{\mathbf{e}}^{(e)} + \text{div}(l \text{ grad } \vec{T}) \quad (5.)$$

On peut remarquer la présence d'un terme source provenant de l'effet thermoélastique $T \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial T} : \dot{\mathbf{e}}^{(e)}$.

Dans le cas de l'équation de chaleur en thermoélasticité, on a :

Si on considère un matériau solide pouvant se déformer de manière réversible ($\epsilon^{(e)}$ déformation élastique) et irréversible ($\epsilon^{(p)}$ déformation plastique), la déformation totale observable est :

$$\mathbf{e} = \mathbf{e}^{(e)} + \mathbf{e}^{(p)} \quad (6.)$$

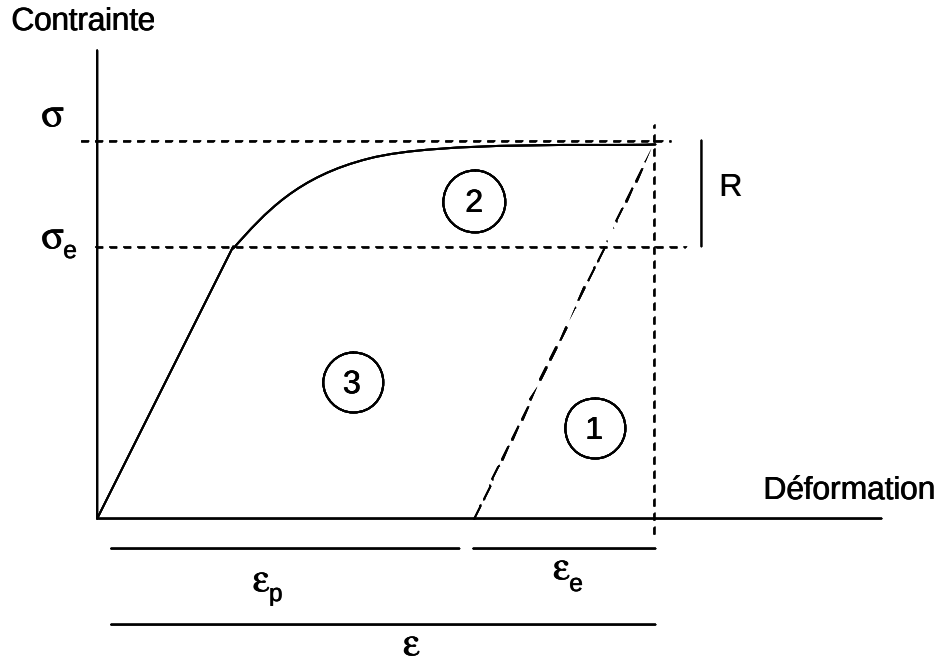


Figure 4. Evolution schématique de la contrainte en fonction de la température

Sur la Figure 4 la zone 1 représente l'énergie élastique ; la zone 2 l'énergie d'écrouissage (augmentation de la contrainte d'écoulement avec la déformation plastique et est égale à l'énergie potentielle d'interaction) et la zone 3 l'énergie dissipée ; R : l'écrouissage isotrope et σ_e la limite d'élasticité.

L'énergie interne	= énergie potentielle d'interaction	+ terme de couplage thermoélastique	+ énergie d'écrouissage	+ terme de couplage thermoplastique
-------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------	-------------------------------------

On suppose qu'il n'y a pas d'interaction élastique/plastique.

L'équation de chaleur en thermoplasticité devient alors :

$$r C_p \dot{T} = \mathbf{s} : \dot{\mathbf{e}}^{(p)} - R \dot{\mathbf{e}}^{(p)} + T \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial T} : \dot{\mathbf{e}}^{(e)} + T \frac{\partial R}{\partial T} \dot{\mathbf{e}}^{(p)} + \text{div}(\mathbf{l} \text{ grad } \vec{T}) \quad (7.)$$

On peut généralement faire l'hypothèse que les vitesses de déformation sont faibles et donc

négliger $T \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial T} : \dot{\mathbf{e}}^{(e)}$ et $T \frac{\partial R}{\partial T} \dot{\mathbf{e}}^{(p)}$

L'équation de chaleur devient alors :

$$r C_p \dot{T} = \mathbf{s} : \dot{\mathbf{e}}^{(p)} - R \dot{\mathbf{e}}^{(p)} + \text{div}(\mathbf{l} \text{ grad } \vec{T}) \quad (8.)$$

Avec $s : \dot{e}^{(p)} - R \dot{e}^{(p)}$: création d'énergie = $bs : \dot{e}^{(p)}$; $\beta (=1-R)$ étant le coefficient de Talyor-Quiney

Lorsqu'on peut supposer que les sources d'énergie thermoélastique ou thermoplastique sont négligeables, supposition généralement faite en transfert de chaleur avec ou sans changement de phase, la résolution de cette équation de chaleur peut être abordée de deux manières principales: par des méthodes analytiques ou semi-empiriques ou par des méthodes numériques reposant sur des équations aux dérivées partielles discrétisées (différences finies, volumes finis et éléments finis). Les premiers modèles permettant de prévoir le temps de congélation d'aliments ont été développés à partir de solutions analytiques de l'équation de diffusion de la chaleur. Le modèle de Plank reste de nos jours encore une référence incontournable (Plank (1913)). De nombreux modèles analytiques issus du modèle de Plank ont été proposés par la suite afin de prendre en compte les phases initiales et finales de refroidissement (hors congélation) et des géométries complexes (Cleland (1990)). Des modèles de transfert de masse permettant de modéliser les pertes de masse ont également été développés (Radford *et al.* (1976)). L'amélioration des performances des ordinateurs a permis le développement de méthodes numériques appliquées avec succès aux problèmes de l'agroalimentaire (Pham (2001)).

Pour obtenir des prévisions précises, les équations de transfert de chaleur doivent être résolues par une méthode numérique (Cleland *et al.* (1984)). Dans ce qui suit, nous allons présenter les notions essentielles de la modélisation numérique des transferts de chaleur.

II.2. Méthodes de résolution

Les méthodes numériques les plus utilisées pour résoudre rigoureusement les problèmes de transfert de chaleur par diffusion à l'aide de la seconde équation de Fourier sont la méthode des différences finies, la méthode des volumes finis et la méthode des éléments finis. Ces trois méthodes numériques permettent de calculer la température dans le produit en certains points d'espace et à certains intervalles de temps. Les deux dernières méthodes sont plus réservées aux études sur des formes géométriques complexes et sont principalement utilisées dans les codes de calcul commerciaux (Computational Fluid Dynamic, CFD). Le choix de la résolution de l'équation de diffusion de la chaleur se porte en générale sur la méthode des différences finies. La méthode des différences finies est basée sur l'approximation des dérivées et la méthode des volumes finis consiste à intégrer l'équation sur des volumes

élémentaires de produit ; ces deux méthodes conduisent dans des cas simples à des discrétisation très comparables. Certaines adaptations sont en particulier nécessaires dans le cas de non linéarité des équations aux dérivées partielles (cas de la congélation ; transfert de chaleur avec changement d'état). Le développement d'un code numérique dans notre étude concerne des géométries monodimensionnelles. Nous avons donc mis en œuvre des techniques de type différences finies.

II.3. Evaluation des propriétés thermophysiques

II.3.1. Température de congélation commençante (T_{cc})

La température à laquelle un aliment commence à congeler dépend de sa composition. Elle est définie comme la température de congélation commençante. C'est l'un des paramètres essentiels nécessaires pour la prévision des propriétés thermiques de l'aliment (Wang *et al.* (1991)).

Dans le cas d'une solution diluée, la loi de Raoult peut être écrite de manière simplifiée (Mafart (1991)) :

$$T_{cc} = \frac{1.86}{M_m} C \quad (9.)$$

avec M_m la masse molaires effective du soluté (kg.mol^{-1}) et C la masse de soluté (en g) dissoute dans 100g d'eau. Cette équation est appelée équation de l'abaissement cryoscopique ou « Freezing point depression equation ».

La masse molaire effective intègre les sels dissous mais aussi les interactions solvant-structure sèche de l'aliment (phénomène de tension de surface dans les capillarités qui abaissent la température de changement d'état). La plupart des auteurs admettent qu'un tissu biologique en début de congélation se comporte en première approximation comme une solution diluée, permettant ainsi l'utilisation de la loi de Raoult.

II.3.2. Quantité de glace en fonction de la température

De nombreux modèles ont été développés pour évaluer les fractions massiques de glace et d'eau pour les températures inférieures à T_{cc} . Ces modèles sont basés sur des hypothèses simplificatrices ; on suppose en particulier que la solution saline comprise dans l'aliment se comporte comme une solution idéale et que l'aliment est un système hétérogène en équilibre

thermodynamique à pression constante. L'équation suivante (Miles *et al.* (1983)) représente de manière synthétique le « moteur » de tous ces modèles qui se différencient essentiellement sur le terme constant qui est mis en facteur de l'inverse de la température ($1/T$):

$$x_i(T) = (x_{tw} - x_b) \left(1 - \frac{T_{cc}}{T}\right) \quad (10.)$$

$$x_w(T) = x_b + (x_{tw} - x_b) \left(\frac{T_{cc}}{T}\right) \quad (11.)$$

II.3.3. Eau non congelable

La teneur en eau globale des aliments est fréquemment décrite comme composée de deux parties principales: l'eau congelable et l'eau non congelable. Les propriétés thermiques sont considérablement affectées par la quantité d'eau congelée, et également par la quantité d'eau qui ne congèle pas, même aux basses températures (Lind (1991)). L'eau non congelable est un paramètre important qui doit être pris en considération pour la prévision des propriétés des aliments surgelés (Heldman (1974), Heldman (1982), Miles *et al.* (1983), Mannapperuma *et al.* (1989)).

L'eau non congelable peut être estimée à partir de l'isotherme de sorption (Karmas *et al.* (1975)), des données enthalpiques obtenues par calorimétrie (Ross (1978), Pham (1987)), ou de données concernant l'état de l'eau obtenues par RMN (Kerr *et al.* (1996)). Deux méthodes différentes existent pour estimer la teneur en eau non congelable d'après des mesures enthalpiques. La première méthode consiste à chauffer un échantillon congelé à vitesse constante (par exemple 2 °C/min) dans un calorimètre. La fusion de la glace est détectée par un pic endothermique dont la surface est proportionnelle à la quantité de glace fondue. L'eau non congelable est calculée à partir de la différence entre la teneur en eau totale (solide et liquide) du produit et la quantité de glace fondue détectée par l'endotherme de fusion (Ross (1978)). La deuxième méthode est proposée par Pham (1987). Cette méthode est basée sur les expressions de l'enthalpie en fonction de la température de part et d'autre du point de congélation commençante.

$$H = H_0 + Cp_u * T \quad (12.)$$

$$H = A_H + Cp_f * T - \frac{B_H}{T} \quad (13.)$$

$-B_H/T$ est liée à la chaleur latente (L_i), A_H est une constante qui dépend de la température de référence ($= -40^\circ\text{C}$) et $B_H = -(x_{tw} - x_b)L_iT$

A la température de congélation commençante, les deux expressions sont égales, et l'eau liée peut être estimée à partir de

$$x_b \cong x_{tw} + \frac{A - H_o}{L_i} \quad (14.)$$

II.3.4. Chaleur spécifique apparente ($C_{p,app}$) et Enthalpie (H)

La chaleur spécifique apparente et l'enthalpie sont deux grandeurs liées entre elles ; elles sont nécessaires pour résoudre l'équation de transfert de chaleur en tenant compte du changement de phase. La chaleur spécifique apparente (ou aussi appelée effective) C_p représente la dérivée de la fonction enthalpie par rapport à la température, dH / dT ; cette chaleur spécifique apparente prend en compte à la fois la chaleur sensible et la chaleur latente dans le cas d'un changement d'état. Ainsi, l'enthalpie peut être mathématiquement définie comme:

$$H = \int_{q_r}^q C_{p,app}(T) dT \quad (15.)$$

où q_r est la température de référence, à laquelle $H=0$ (Wang *et al.* (1991)).

La chaleur spécifique apparente d'un aliment est évaluée en général par une approche de type « chaleur spécifique de mélange » pour laquelle la chaleur spécifique de chaque constituant est pondérée par sa fraction massique. Dans le cas du changement d'état eau-glace (congélation), un terme de chaleur latente doit être pris en compte. L'enthalpie est ensuite obtenue en intégrant la fonction chaleur spécifique apparente. La contribution de la chaleur sensible à l'enthalpie est liée aux changements de température, alors que la contribution de la chaleur latente est directement liée à l'importance de la fraction d'eau congelée dans le produit qui est également fonction de la température (Heldman (1982)). Une température de référence doit être définie pour définir la base de la fonction enthalpie $H(T)$ en fonction de la température. Une température de référence comprise entre -20°C et -40°C est souvent

choisie pour définir cette base (Heldman (1982), Wang *et al.* (1991)). La chaleur spécifique apparente d'un matériau alimentaire peut mathématiquement être définie comme:

$$C_{p,app}(T) = Cp_{uw}(T)x_w(T) + Cp_i(T)x_i(T) + Cp_s(T)x_s + L_l \frac{dx_w(T)}{dT} \quad (16.)$$

où la chaleur spécifique des solides, Cp_s peut être déterminée par calorimétrie de la matière sèche (produit sec) (Saad *et al.* (1996)).

Une double approche combinant l'expérience (calorimétrie et mesure du point de congélation commençante) et la modélisation est nécessaire pour déterminer avec précision l'enthalpie et la chaleur spécifique apparente des aliments congelés en fonction de la température. On peut éventuellement se contenter de simples données calorimétriques qui sont alors un peu moins précises et réalistes. Les méthodes expérimentales sont basées sur des enregistrements obtenus en calorimétrie à balayage différentiel (DSC), ou de la calorimétrie adiabatique (Lind (1991), Tocci *et al.* (1997)). D'une façon générale, la détermination expérimentale de la chaleur spécifique et de l'enthalpie est réalisée lors d'une évolution de température sur la zone de changement de phase en allant le plus souvent de l'état totalement congelé à l'état non congelé ; à l'inverse, certaines propriétés (densité et en particulier conductivité thermique) sont réalisées en se positionnant sur des états totalement congelé ou non congelé, afin d'éviter les erreurs dues à la dépendance à la température des propriétés, et à leurs grandes variations pendant la formation de la glace .

II.3.5. Conductivité thermique (λ)

La conductivité thermique d'un produit représente sa capacité à conduire la chaleur. La conductivité thermique des aliments est fonction de la teneur en eau et de la structure de l'aliment. La conductivité thermique des matériaux alimentaires peut être déterminée expérimentalement ou mathématiquement.

La conductivité thermique de la glace ($\lambda_{\text{glace}} = 2.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à -5°C) est environ 4 fois supérieure à celle de l'eau ($\lambda_{\text{eau}} = 0.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $+20^\circ\text{C}$) ; l'évaluation de la conductivité thermique d'une matrice biologique autour du point de congélation présente donc un certain nombre de difficultés.

Une grande variété de modèles plus ou moins complexes sont disponibles dans la littérature pour le calcul de la conductivité thermique. Le modèle parallèle (ci-dessous) suppose que la chaleur diffuse entre les différentes phases disposées parallèlement au flux de chaleur :

$$l_{pa}(q) = \sum_i e_i(q) l_i(q) \quad (17.)$$

Le modèle perpendiculaire ou série de conduction de chaleur est basé sur l'hypothèse inverse et s'exprime par:

$$l_{se}(T) = \frac{1}{\sum_i \frac{e_i(q)}{l_i(q)}} \quad (18.)$$

où la fraction volumique d'un composant y (solide, eau ou glace) est:

$$e_y(q) = \frac{r_{app} x_y(q)}{r_y} \quad (19.)$$

Le modèle de Maxwell est basé sur les lois de l'électromagnétisme. Il est intéressant lorsqu'on est en présence d'une phase A dispersée dans une phase continue B; il s'applique assez bien au cas des produits en cours de congélation, du fait de la présence de cristaux de glace (phase dispersée) dans une phase continue (matrice non congelée). Ce modèle d'écrit :

$$l = \left\{ \frac{2l_u + l_f - 2(l_u - l_f)}{2l_u + l_f + 2(l_u - l_f)} \right\} l_u \quad (20.)$$

Des modèles ont été développés pour prévoir la conductivité thermique en fonction de la température en utilisant des informations sur la teneur en eau et la température de congélation commençante (Heldman *et al.* (1975), Miles *et al.* (1983)). L'équation de Schwartzberg est à la base de nombreux modèles :

$$l = l_f + (l_u - l_f) \frac{q_0 - q_{cc}}{q_0 - q} \quad (21.)$$

Des modèles empiriques ont également été développées pour la prévision de la conductivité thermique pendant la congélation (Miles *et al.* (1983), Succar *et al.* (1983)).

Les méthodes de mesure de la conductivité thermique des aliments ont été passées en revue par Nesvadba (1982) et Lind (1991). La synthèse des résultats de mesure de conductivité thermique des différents aliments a été effectuée par Sanz *et al.* (1987) et Willix *et al.* (1998).

La méthode de la sonde à fil chaud ou sonde à choc demeure la méthode privilégiée ; elle est présentée dans le chapitre matériels et méthodes.

II.3.6. Masse volumique (ρ)

La variation de la masse volumique d'un produit non-poreux est significative en cours de congélation, puisque la masse volumique de l'eau diminue de manière significative pendant le changement de phase eau-glace. De façon générale, les modèles mathématiques de prédiction de la masse volumique des aliments poreux ou non poreux sont fondés sur l'hypothèse que la masse volumique est constante pendant le procédé de traitement de l'aliment (Mannapperuma *et al.* (1989)). Toutefois un modèle permettant de prévoir la masse volumique des produits alimentaires pendant la congélation a été présenté par Hsieh *et al.* (1977) et Heldman *et al.* (1981). Ce modèle est principalement basé sur la fraction massique d'eau, de glace et de solide:

$$\frac{1}{r} = \frac{x_w}{r_w} + \frac{x_s}{r_s} + \frac{x_i}{r_i} \quad (22.)$$

III. Aspects mécaniques de la congélation d'une matrice biologique : modélisation et propriétés mécaniques

III.1. Mise en équation du problème mécanique

Lorsqu'on soumet un domaine matériel Ω à des sollicitations extérieures (mécanique et/ou thermiques) un nouvel équilibre mécanique traduisant le fait que la résultante de tous les efforts appliqués à un élément de volume est nulle, i.e. forces volumiques, forces extérieures et forces d'inertie (principe fondamental de la dynamique). Plusieurs types de formulations existent pour la description du mouvement d'un solide (intégrale locale ou en puissance). Dans les problèmes représentant des conditions aux limites non linéaires (contact, frottement), la formulation lagrangienne actualisée s'impose naturellement car la configuration de référence est actualisée au cours de la déformation.

La résolution d'un problème ainsi posé consiste à déterminer les trois champs que sont les champs de contrainte σ , de déformation ε et de déplacements u à chaque instant t , en connaissant l'état initial en tout point du volume.

Les différentes relations entre ces quantités peuvent être schématisées par la Figure 5:

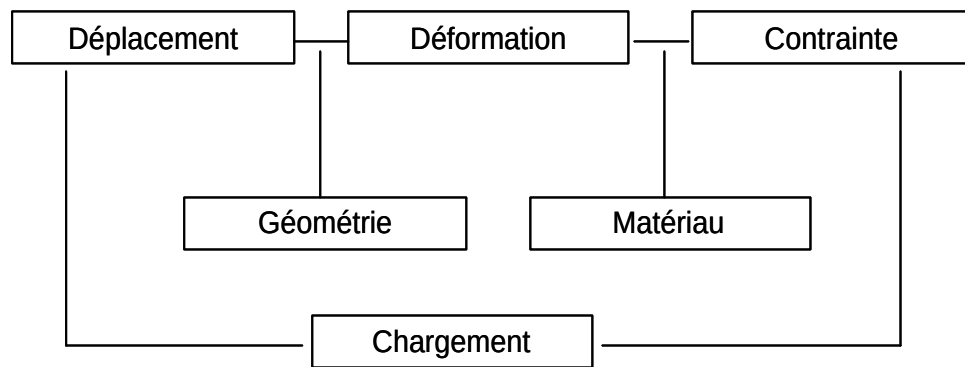


Figure 5. Relations entre les différentes quantités mécaniques pour un calcul de structure

En effet, ces champs vérifient :

- Les équations différentielles d'équilibre dynamique dans le domaine de volume V :

$$\text{div } \mathbf{s} + f_d = \rho \ddot{\mathbf{u}} \quad (23.)$$

avec f_d la force de volume ; $\ddot{\mathbf{u}}$ le champ d'accélération de chaque point matériel. Cette équation est égale à 0 à l'équilibre.

- Les équations cinématiques dans V

$$D^e = \frac{1}{2} \left(\text{grad } \dot{\mathbf{u}} + [\text{grad } \dot{\mathbf{u}}]^T \right) \quad (24.)$$

avec D^e le taux de déformation , $\dot{\mathbf{u}}$ le champ de vitesse de chaque point matériel.

A ces équations d'équilibre, on peut ajouter la loi de comportement liée au matériau. Elle permet de mettre en relation, par exemple, le tenseur des contraintes actuel au sein d'un volume élémentaire en fonction du mouvement passé et des changements d'état (température, par exemple) que la particule subie. Les lois de comportement se traduisent par une expression mathématique du tenseur des contraintes en fonction de grandeurs mécaniques et thermodynamiques $\mathbf{s} = \mathbf{f}(\mathbf{e}, \dot{\mathbf{e}}, T)$. Elle est suggérée par des essais expérimentaux sur le milieu étudié. Les phénomènes mécaniques observés expérimentalement peuvent être rangés dans différentes catégories :

- ✓ Déformation élastique et viscoélastique

Elles correspondent à des variations des espaces inter-atomiques et à des mouvements réversibles de dislocations (défaut dans la structure du réseau cristallin). Ces déformations sont réversibles : après relâchement de la contrainte, le système revient dans son état initial.

Lorsqu'on les soumet à une contrainte instantanée, certains matériaux subissent, dans le domaine élastique, une déformation instantanée suivie d'une déformation différée, appelée

déformation viscoélastique. Le comportement visqueux s'apparente en mécanique au comportement d'un amortisseur et pour le domaine élastique au comportement d'un ressort dont les déformations sont réversibles.

✓ Déformation plastique

Elles correspondent à des mouvements irréversibles des dislocations. Ces déplacements se font par glissement dans les plans cristallographiques.

Pour un milieu dit élastique classique, c'est-à-dire :

- Le milieu est élastique linéaire,
- Le milieu est isotrope,
- Les déformations sont petites,

on a une loi de comportement, du type :

$$\mathbf{s} = \frac{E}{1+n} \left(\mathbf{e} + \frac{n}{1-2n} \text{Tr}(\mathbf{e}) \mathbf{1} \right) \quad (25.)$$

d'où on obtient alors le tenseur des petites déformations de la forme :

$$\mathbf{e}^{(e)} = \frac{1+n}{E} \mathbf{s} - \frac{n}{E} \text{Tr}(\mathbf{s}) \mathbf{1} \quad (26.)$$

Pour prendre en compte la dépendance au temps de matériau viscoélastique, on utilise une loi de comportement du type :

$$\mathbf{s} = L \otimes \frac{D(\text{Tr}(\mathbf{e}^{(v)}))}{Dt} + 2G \otimes \frac{D\mathbf{e}^{(v)}}{Dt} \quad (27.)$$

Avec

$$t = \int_0^t \frac{dt'}{A_T(T(t'))} ; \frac{dt}{dt} = \frac{1}{A_T(T(t))}$$

et $L(\tau)$, $G(\tau)$ deux fonctions qui jouent un rôle équivalent aux coefficients de Lamé

Si l'on veut prendre en compte les effets dus à la contraction/dilatation thermique, on ajoute un taux de déformation isotrope $\alpha(T - T_0)\mathbf{1}$ avec α le coefficient de dilatation thermique linéaire pouvant être dépendant de la température, et T_0 la température initiale.

La loi de comportement devient alors

$$\mathbf{e}^{(e)} = \frac{1+n}{E} \mathbf{s} - \frac{n}{E} \text{Tr}(\mathbf{s}) \mathbf{1} + \alpha(T - T_0) \mathbf{1} \quad (28.)$$

ou

$$s = \frac{E}{1+n} \left(e + \frac{n}{1-2n} \text{Tr}(e) \right) - \frac{E}{1-u} a (T - T_0) \quad (29.)$$

On peut dès à présent remarquer l'influence de la température sur l'équilibre mécanique à travers la loi de comportement. En effet, l'influence de la température peut être double sur une structure, en modifiant les caractéristiques mécaniques du matériau ou en générant des contraintes « thermiques » (dilatation ou contraction thermique).

III.2. Méthodes de résolution

La méthode de résolution en mécanique est basée sur le principe des éléments finis. L'idée fondamentale est de discrétiser le problème en décomposant le domaine matériel à étudier en éléments de forme géométrique simple. Sur chacun de ces éléments il sera plus simple de définir une approximation nous permettant d'appliquer les méthode de résolution et d'approximation du phénomène. Il ne reste alors qu'à assembler les formes matricielles élémentaires pour obtenir les équations relatives à la structure étudiée.

La discrétisation géométrique consiste à procéder à un découpage du domaine continu (Ω) en sous domaine (Ω_e) :

$$\Omega = \sum_{e=1}^{ne} \Omega_e \text{ telle que } \lim_{\substack{\text{taille} \\ \text{des}}} \left(\bigcup_e \Omega_e \right) = \Omega \quad (30.)$$

Il faut donc pouvoir représenter au mieux la géométrie souvent complexe du domaine étudié par des éléments de forme géométrique simple. Il ne doit y avoir ni recouvrement ni trou entre deux éléments de frontières communes. Lorsque la frontière est complexe, une erreur de discrétisation géométrique est inévitable. Cette erreur doit être estimée, et éventuellement réduite en modifiant la forme ou en diminuant la taille des éléments.

La méthode des éléments finis est basée sur la construction systématique d'une approximation $\mathbf{u}^*$ du champ des variables $\mathbf{u}$ par sous domaine. Cette approximation est construite sur les valeurs approchées du champ de nœuds de l'élément considéré :

$$\forall M \in \Omega_e \quad \mathbf{u}^*_{(M)} = [N_{(M)}] \{ \mathbf{u}_n \} \quad (31.)$$

avec $u^*_{(M)}$ valeur de la fonction approchée en tout point M de l'élément

$[N]$ matrice ligne des fonctions d'interpolation de l'élément

$\{u_n\}$ variables nodales relatives aux nœuds d'interpolation de l'élément

Les nœuds M_i sont des points de l'élément pour lesquels on choisit d'identifier $\mathbf{u}^*$ à la valeur du champ de variables $\mathbf{u}$. Nous en déduisons que :

$$\forall M_i \quad u^*_{(M_i)} = u_i \quad (32.)$$

soit pour l'approximation nodale

$$\forall M_i \quad N_{j(M_i)} = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases} \quad (33.)$$

L'interpolation nodale est construite à partir d'une approximation nodale

$$\forall M \quad \mathbf{u}^*_{(M)} = [\Phi_{(M)}] \{a\} \quad (34.)$$

$[\Phi]$ est une base de fonctions connues indépendantes (en général une base polynomiale)

$\{a\}$ vecteur des paramètres de l'approximation (paramètres généralisés)

Pour utiliser une base polynomiale complète, le nombre de terme doit être égal au nombre de variables nodales à identifier. En identifiant aux nœuds l'approximation $\mathbf{u}^*$ à la valeur du champ de variables $\mathbf{u}$, nous obtenons la matrice des fonctions d'interpolation :

$$[N_{(M)}] = [\Phi_{(M)}] [T] \quad (35.)$$

$$\text{avec } [T] = \begin{bmatrix} [\dots] \\ [\Phi_{(M_n)}] \\ [\dots] \end{bmatrix}^{-1}$$

La construction des formes matricielles sur chaque élément est basée sur le principe des travaux virtuels (PTV). Soit la forme d'intégrale du PTV

$$\forall d\bar{u} \quad \int_{\Omega} \mathbf{r} \cdot \ddot{\bar{u}} d\bar{u} dV = - \int_{\Omega} \mathbf{s} : \mathbf{de} dV + \int_{\Omega} f_d d\bar{u} dV + \int_{d\Omega} \bar{T} d\bar{u} dS \quad (36.)$$

avec f_d la force de volume et $de = \frac{1}{2} [grad \bar{U} + grad \bar{U}']$

Sur chaque élément on utilise l'approximation nodale pour exprimer le champ de déplacements $\bar{u}$ et le champ des déplacements virtuels $d\bar{u}$.

Les règles d'assemblage sont définies par la relation :

$$\Omega \cong \sum_{e=1}^{ne} \Omega_e \quad (37.)$$

L'assemblage des matrices élémentaires masse $[M_e]$ et raideur $[K_e]$ s'effectue selon les mêmes règles. Ces règles sont définies par sommation des termes correspondant au travail virtuel calculé pour chaque élément :

$$\sum_{e=1}^{ne} \{du_n\}^T [M_e] \{\ddot{u}_n\} = \{dU\}^T [M] \{\ddot{U}\} \quad (38.)$$

$$\sum_{e=1}^{ne} \{du_n\}^T [K_e] \{u_n\} = \{dU\}^T [K] \{U\}$$

Cette opération traduit simplement que la forme quadratique associée à l'ensemble du domaine est la somme des formes quadratiques des sous domaines. Elle consiste à « ranger » dans une matrice globale, les termes des matrices élémentaires. La forme de cette matrice dépend de l'ordre dans lequel sont définies les variables globales $\{U\}$.

III.3. Evaluation des propriétés mécaniques

III.3.1. Principe des mesures des propriétés mécaniques

Afin de résoudre ces lois de comportement, il est important de connaître les propriétés mécaniques du matériau.

✓ Composante élastique ou Module d'Young :

Ce paramètre représente la résistance qu'à un matériau lorsqu'on lui impose un chargement uniaxial (souvent une traction). La mesure est habituellement représentée par l'évolution de la contrainte nominale (σ) qui est égale au rapport entre la force uniaxiale (F) divisée par la section de l'échantillon (S_0) en fonction de la déformation (ϵ) dans la même direction qui est égale à la variation de longueur de l'échantillon ($x - x_0$) divisée par sa longueur initiale (x_0). Le rapport des ces deux grandeurs permet d'évaluer la caractéristique élastique du matériau ou

module d'Young. Le premier principe de la thermodynamique montre que le module d'Young est nécessairement positif.

De manière rigoureuse, dans le cas unidimensionnel, on parle de déformation « vraie » e_v et de la contrainte « vraie » s_v . En supposant la déformation homogène et en introduisant l'expression des petites déformations $e = (x-x_0)/x_0$, on obtient (Lemaitre *et al.* (1988)).

$$e_v = \ln \frac{l}{l_0} = \ln \frac{x}{x_0} = \ln(1+e) \quad (39.)$$

La contrainte de Cauchy, s_v ne peut être identifiée avec la contrainte nominale qu'en petites déformations. Sinon il faut prendre en compte la variation de section qui survient lors de la déformation :

$$s_v = \frac{F}{S_0(1-n^*e)^2} \approx s(1+e) \quad (40.)$$

avec n^* le coefficient de contraction (équivalent au coefficient de Poisson en élasticité).

✓ Coefficient de Poisson :

Ce coefficient représente l'aptitude du matériau à se comprimer et traduit le rapport entre l'allongement relatif transversal et l'allongement relatif longitudinal. Ainsi, cette quantité lie les composantes de l'état de déformation.

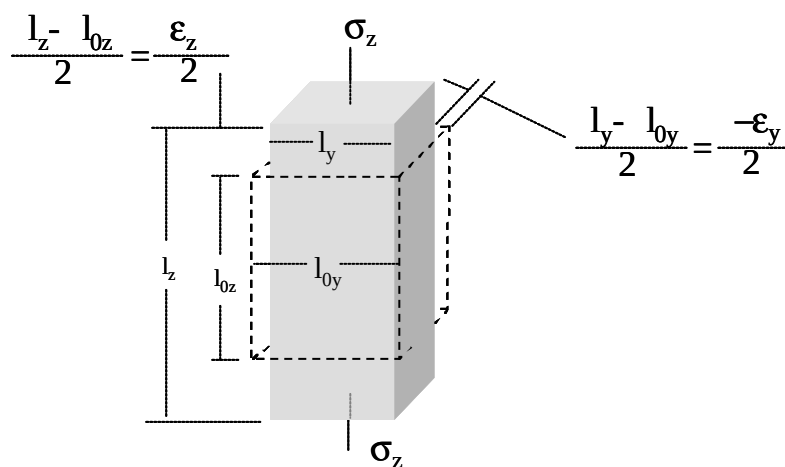


Figure 6. Mesure du coefficient d'expansion

$$\nu = -\frac{e_{transverse}}{e_{longitudinale}} \quad (41.)$$

Le premier principe de la thermodynamique montre que le coefficient de Poisson est compris entre 0 et 1/2.

La réponse mécanique de l'échantillon à cette excitation périodique permet de déterminer le module d'élasticité complexe dont la partie réelle caractérise le module de stockage (noté E') ou la quantité d'énergie stockée par cycle et dont la partie imaginaire caractérise le module de perte (E'') ou la quantité d'énergie perdue par cycle. L'angle défini par les 2 grandeurs précédentes dans le plan complexe définit la valeur du déphasage (δ) (Figure 7).



Figure 7. Mesure dynamique des propriétés mécaniques

✓ Temps de relaxation

Des essais de relaxation sous contrainte permettent de quantifier et de qualifier les phénomènes visqueux au sein d'un solide. Ces tests consistent à imposer une déformation initiale à l'échantillon puis à suivre l'évolution de la force renvoyée par l'échantillon. En théorie on impose une fonction échelon. En pratique, on impose une vitesse rapide la déformation à l'éprouvette. La réponse est la force nécessaire pour maintenir cette déformation constante en fonction du temps (Figure 8).

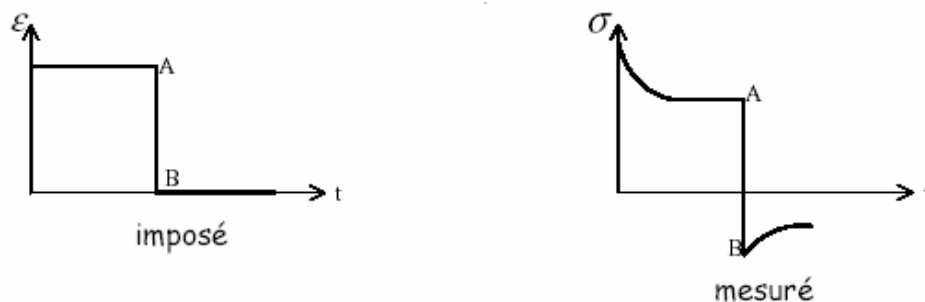


Figure 8. Protocole pour l'étude de la relaxation

Pour inclure aussi bien les effets de la température que ceux du temps, le principe de la correspondance temps-température a été utilisé pour construire des "master curves" (Aklonis *et al.* (1983)). Pour résumer, le principe énonce que la relaxation à une température accrue est équivalente à la relaxation à une température de base mais à une échelle de temps différente; cela étant, l'effet du changement de température est le même en appliquant un facteur multiplicatif à l'échelle de temps. Donc, le temps t dans l'équation suivante est évalué en utilisant l'équation différentielle:

$$\frac{dt'}{dt} = \frac{1}{A_T} \quad (42.)$$

où A_T est la valeur de la fonction de changement de temps à la température T ; t' étant le temps équivalent à la température atteinte au temps t . A une température donnée, la relaxation du matériau est l'entrée d'un code de calcul permettant d'évaluer les différents modules utiles : le module de déformation (ou compression) normalisé $K(t)$ et le module de cisaillement (ou de rigidité) normalisé $G(t)$. Eux-mêmes, sont obtenus par les données expérimentales du module de Young normalisé $E(t)$ en utilisant les équations suivantes et le coefficient de Poisson, ν , indépendant du temps mais dépendant de la température:

$$K(t) = \frac{E(t)}{3(1 - 2\nu)} \quad (43.)$$

$$G(t) = \frac{E(t)}{2(1 + \nu)} \quad (44.)$$

$$\frac{G(t)}{G_0} = \frac{K(t)}{K_0} = \frac{E(t)}{E(0)} \quad (45.)$$

Il est important de quantifier le paramètre $A_T(T(t))$ décrit plus haut. A partir des données expérimentales de relaxation et en supposant que le coefficient de Poisson n'est pas dépendant du temps, on peut décrire l'évolution du module d'Young normalisé à l'aide d'une série de Prony sous la forme :

$$\frac{E(t)}{E_0} = \sum_{i=1}^n a_i e^{\frac{-t}{b_i A_T}} \quad (46.)$$

avec les coefficients a_i et b_i les et A_T choisis pour ajuster le plus près possible des valeurs expérimentales.

III.3.2. Etat de l'art sur la mesure des propriétés mécaniques de solide avec ou non de changement de phase

Après avoir présenté les lois de base de la mécanique appliquées à notre problème, nous allons détailler les techniques utilisées classiquement pour la mesure des propriétés mécaniques de produit avec ou non changement de phase, en fonction de la température.

III.3.2.a. Avec changement de phase

Rabin *et al.* (2003) proposent une nouvelle méthode de mesure de l'expansion thermique de tissus biologiques dans la gamme de température cryogénique. L'étude porte particulièrement sur les agents cryoprotecteurs, qui sont des liquides. Leur méthode est basée sur la mesure de pression (Figure 9). Cette variation de pression engendrée par les variations volumiques de l'échantillon, permet alors de remonter jusqu'au coefficient d'expansion thermique. Une validation à l'eau pure a permis de montrer une erreur inférieure à 2% entre les mesures et la littérature.

Kaufmann (2004) étudie la formation de glace au sein de la structure du béton. Pour cela, l'auteur utilise trois méthodes expérimentales de type : calorimétrique, expansion et acoustique. Ces techniques mettent en évidence les variations de flux de chaleur, les déformations mécaniques et les dommages engendrés par un cycle de dégel. La méthode acoustique (pulsion transitoire) est basée sur le fait que la vitesse de l'onde, dans un milieu poreux, est augmentée lorsque l'eau dans ce pore gèle. Ceci est dû à une vitesse longitudinale de l'onde très différente dans l'eau (1485 m.s^{-1}) et dans la glace (3828 m.s^{-1}).

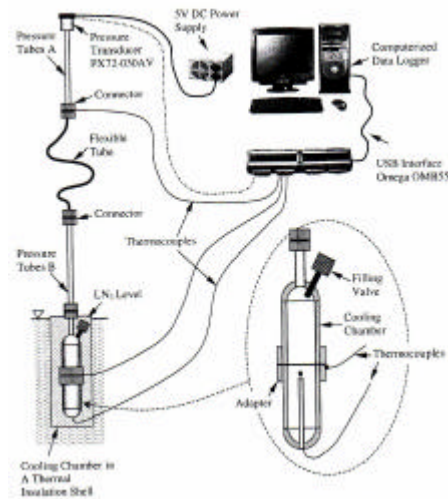


Figure 9. Protocole de mesure du coefficient d'expansion à des températures cryogéniques (Rabin *et al.* (2003))

Une analyse dynamique d'un produit alimentaire a été effectuée par Laaksonen *et al.* (2000). Les auteurs ont utilisé la DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage), la DMA (Analyse Mécanique Dynamique) et la DEA (Analyse Diélectrique) pour mesurer l'état physique de la pâte à pain à température négative. La DMA a été utilisée à $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ de -150 à $+10^{\circ}\text{C}$ en mode multi fréquentiel. L'étude en dynamique est une étude quantitative. Elle a permis de mettre en évidence la présence d'une relaxation α (transition vitreuse), deux transitions à basses températures (β et γ) et de la fonte de la glace. Ces déterminations ont été obtenues à partir de l'évolution du coefficient de perte $\tan \delta$ qui représente le rapport entre le module de perte (paramètre visqueux pur) et le module de stockage (paramètre élastique pur).

Yu *et al.* (2002) proposent une méthode expérimentale de mesure in situ des propriétés mécaniques d'un sol congelé. Les auteurs utilisent pour cela un capteur de pression hydraulique installé dans le sol. Ce capteur est composé d'un piston qui trempe dans un liquide anti-frigorifique et de deux jauges de pression. Ainsi, à l'aide des mesures expérimentales de pressions et de volume ainsi que de la théorie de l'élasticité et l'équation de Lamé d'expansion radial dans un milieu infini élastique, les auteurs remontent au module E.

St. Lawrence *et al.* (1982) a fait une étude expérimentale sur la réponse acoustique d'un polycristal de glace soumis à une force compressive. Le cristal de glace est entouré d'une membrane en latex afin d'éviter les pertes de masses dues à une sublimation. La compression est effectuée avec un équipement pneumatique. L'équipement acoustique est composé de deux transducteurs de sensibilité différentes et ont été adaptés afin d'avoir les meilleurs

résultats possibles c'est-à-dire le moins d'interférences possible dues à la déformation de l'échantillon.

Pour la mesure des propriétés mécaniques d'un produit alimentaire, la majorité des études de la littérature utilise la compression uniaxiale comme méthode. On peut citer, par exemple, l'étude de Kim *et al.* (1994) qui a mesuré le module élastique et le coefficient de Poisson pour différents produits alimentaires. Une chambre environnementale a été utilisée autour du dispositif expérimental, pour faire varier la température (une température ambiante, et une température à -20°C ont été choisies). Le module élastique est mesuré classiquement à l'aide des courbes de contrainte-déformation. La déformation latérale est mesurée à l'aide d'un capteur de déplacement positionné sur l'échantillon (Figure 10). Ainsi à l'aide de la déformation axiale (donnée par le capteur de la machine de test) et la déformation latérale, les auteurs remontent au coefficient de Poisson.

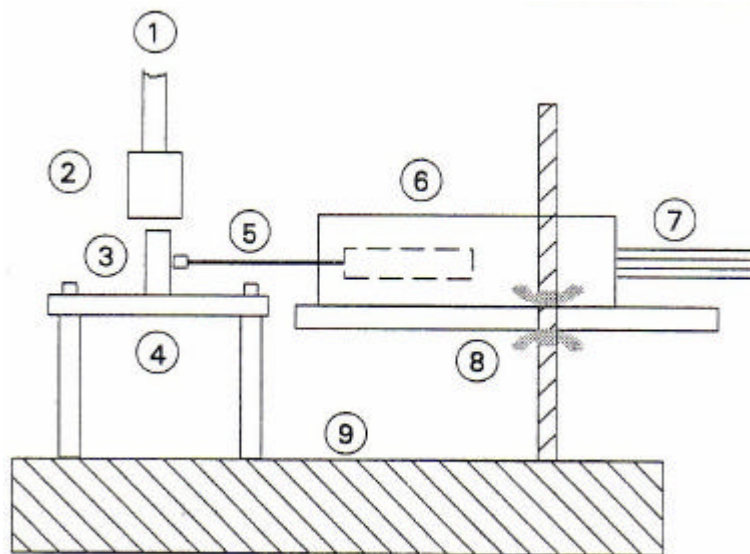


Figure 10. Protocole expérimental de mesure en compression couplé à la mesure du coefficient de Poisson (Kim *et al.* (1994))

III.3.2.b. Caractérisation du comportement mécanique de la glace pure

L'augmentation du volume spécifique lors de la solidification de l'eau (à 0°C pour de l'eau pure) est de l'ordre de 9%. Cependant, en abaissant la température à l'état solide, ($T < 0^{\circ}\text{C}$), le volume spécifique décroît comme attendu généralement pour un solide. Ce changement de volume à basses températures est de l'ordre de 0,5% pour des températures comprises entre -20°C et -200°C (Rabin *et al.* (1998)). On retient donc que le changement de volume

spécifique (expansion) observé lors de la solidification de l'eau est suivi d'une phase de contraction à basse température (Figure 11).

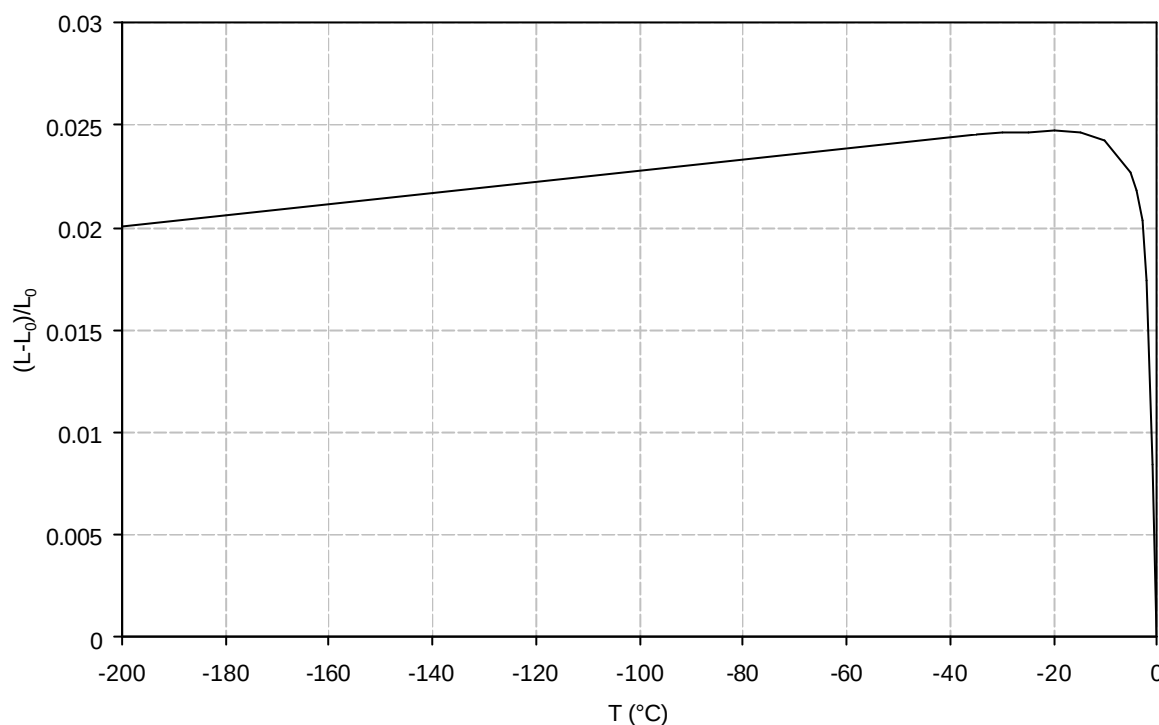


Figure 11. Expansion thermique linéaire pour un muscle de poulet en fonction de la température (Rabin et al. (1998)) avec L_0 la dimension initiale de l'échantillon

Le changement de volume est relatif à la structure de l'eau et de la glace. La structure de l'eau pure varie dans une gamme de températures comprises entre -183 et $+100^\circ\text{C}$ Fennema (1966). La liaison hydrogène, par laquelle chaque molécule d'eau est associée à quatre autres, est au plus fort à -183°C . La « force » de cette liaison chute de 50% à 0°C . Quand la température de l'eau augmente, le nombre de coordination (le nombre de plus proche voisin) diminue, entraînant une augmentation de densité. Ainsi, quand la distance entre plus proches voisins augmente, la densité diminue. Entre 0°C et $+3,98^\circ\text{C}$, l'effet du nombre de coordination est prépondérant ; au delà de ces températures c'est l'effet de distance qui devient prépondérant. Pendant le changement de phase à 0°C , la distance entre les plus proches voisins augmente. Ceci expliquant l'augmentation de volume lors de la transition eau/glace.

La densité de la glace Ih est de 0,917 à 0°C . La densité augmente avec les autres phases de glace, comme le montre le Tableau 1 (Kamb (1973)).

Type de glace	Densité
Ih	0,93
II	1,18
III	1,15
IV	1,27
V	1,24
VI	1,33
VII	1,56
VIII	1,56
IX	1,16
X	2,51

Tableau 1. Densité de la glace en fonction de la structure, à -163°C

L'analyse théorique des contraintes thermique de l'eau n'est pas triviale. En effet, différents paramètres interviennent. Dans un premier temps les propriétés mécaniques de la glace sont grandement affectées par de nombreux facteurs tels que la température de la glace (Dantl (1969)), la structure interne du cristal de glace (Michel (1978)) et le taux de déformation dans la glace (Duval *et al.* (1981)). Il est alors difficile de développer des relations constitutives générales pour la glace. Deuxièmement, la déformation initiale de la glace est difficile à prévoir du fait de l'expansion volumique de la glace durant la solidification, dépendant de la structure interne de la glace, qui est souvent inconnue et affectée par de nombreux paramètres (Kuon *et al.* (1973)).

Cependant, on peut citer une étude expérimentale des propriétés mécaniques du cristal de glace (Mellor (1980)), qui a permis de mettre en évidence la présence de deux points caractéristiques sur la courbe contrainte en fonction de la déformation. Le premier point (« initial yield point ») à partir duquel la fracture interne commence, a lieu à des déformations comprises entre 0,03 et 0,6%. Cette valeur augmente avec le taux de déformation. Un second point particulier apparaît à des déformations axiales proches de 1% (Figure 12)

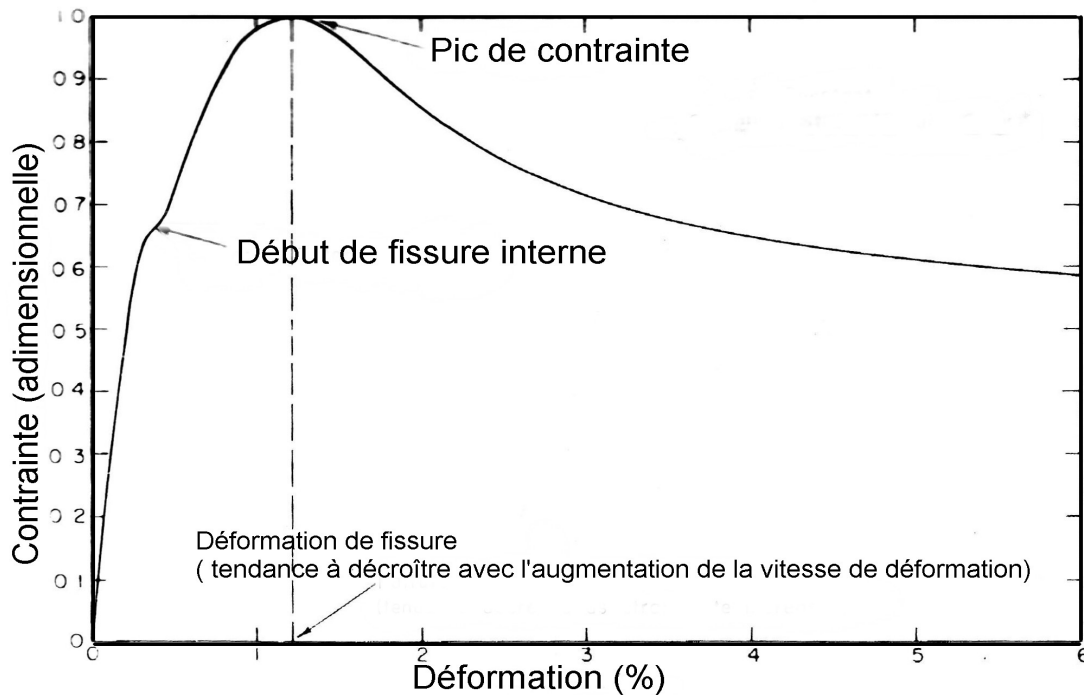


Figure 12. Courbe contrainte- déformation idéale pour un test à vitesse de déformation constante, d'une glace polycristalline Mellor (1980)

Michel (1978) a modélisé la glace comme étant élastique – plastique pour des forts taux de chargement dans le domaine ductile, et à la limite, comme un matériau fragile. Michel (1978) et Mellor (1980) ont trouvé une sensibilité à la température pour les forces variant avec les taux de déformation. Pour des très grand taux, et particulièrement pour de la tension pure, il y a probablement des petites variations de la force avec la température, alors que la force compressive est beaucoup plus dépendante avec la température. Pour des taux plus bas, dans la partie ductile, il y a un fort effet de la température, aussi bien en compression qu'en tension. Michel (1978) a donné des forces de tension de l'ordre de 1-2 MPa, et une résistance à l'écrasement de l'ordre de 10MPa ($T < -10^{\circ}\text{C}$). La force maximum dans la glace ductile est 1,6 fois cette force dans la glace fragile.

Pour un cristal de glace, Higashi *et al.* (1964) a montré que le module de cisaillement augmente de manière non linéaire avec la diminution de la température à un taux de déformation de $0,13 \text{ s}^{-1}$. Le module d'Young dynamique augmente de manière linéaire avec la baisse de température (Michel (1978)). Mellor (1980) note une augmentation de l'ordre de 10% du module d'Young de -10 à -50°C .

Pour une glace polycristalline, la force de compression augmente fortement avec la diminution de la température, alors que la force en tension augmente très faiblement (Michel 1978).

De plus, Hamza *et al.* (1984) ont proposé un algorithme permettant de prévoir l'influence de divers paramètres sur la fracture et sa croissance au sein d'un cristal. Ils ont montré que plus la vitesse de charge diminue, plus la déformation et le déplacement de l'ouverture de la fracture diminuent. Les auteurs ont également proposé un autre algorithme afin d'étudier l'interaction entre la glace et la structure environnante à la glace. Ils ont montré que plus la contrainte compressive augmente, plus le taux de croissance d'une fissure augmente. Une fissure se propage de manière instable (accélération du taux de grossissement) jusqu'à une taille critique. Dès lors le grossissement décélère et éventuellement stoppe. Toutefois, la taille critique n'est pas dépendante de la contrainte compressive à la zone d'interaction.

La modélisation de l'expansion volumique de l'eau dans un pipe-line en laiton refroidit (Lin *et al.* (1990)), a été faite à partir de nombreuses hypothèses dont:

- 1- le système est dans un état de quasi-équilibre lors du procédé de congélation ;
- 2- la contrainte de cisaillement entre le tube et la glace est négligée ;
- 3- les propriétés mécaniques de la glace sont constantes ;
- 4- les caractéristiques d'une glace polycristalline isotrope sont appliquées en première approximation.

Pour ce problème axisymétrique à déformations planes, seules les composantes de contraintes et de déformations sont considérées. Les différentes équations utilisées proviennent des équations d'équilibre de contraintes, des relations de déformation/déplacements ainsi que de la loi de Hooke. Cette modélisation a montré que la contrainte compressive maximum à la circonférence est localisée à l'interface entre la glace et l'eau.

Godbout (2000) dans une étude sur la mesure du module d'Young de la glace provenant d'engrais liquide, a listé quelques équations de la littérature sur l'évolution de E pour différentes sources de glace (Tableau 2).

Types	Equations de E (MPa, T en °C)	Valeurs (MPa)		Auteurs
		-10°C	-15°C	
Eau pure	6600(1-0,012T)	7392	7788	Lindgren (1970)
	6100(1-0,012T)	6832	7198	Krong <i>et al.</i> (1987)
			6325	Drouin <i>et al.</i> (1971)
			7050	Ramseier (1975))
			4350	Drouin <i>et al.</i> (1971)
Neige	5242,3-67,3T	6115	6451	Drouin <i>et al.</i> (1971))
Mer			3000-1.10 ⁵	Weeks <i>et al.</i> (1967)

Tableau 2 . Evolution du module d'Young en fonction de la température (Godbout *et al.* (2000))

Cole (2001) a travaillé sur l'impact de la microstructure sur les propriétés mécaniques de la glace. A travers son étude expérimentale sur l'eau de mer et l'eau douce, il a montré l'influence de la microstructure sur les composantes de la déformation (élastique, anélastique et visqueux). De plus il a détaillé les processus microphysique à l'origine de la déformation visqueuse d'un simple cristal de glace et d'une glace polycristalline. Les observations expérimentales montrent une différence de comportement de flux entre une glace polycristalline et un mono cristal. Cette différence est peut être expliquée si le processus de dislocation dans les polycristaux est plus fortement lié à la déformation que dans un mono cristal.

La glace polycristalline est formée de grains mono taille, et est typique des glaciers ainsi que les couches supérieures de glace. Les propriétés de la glace granulaire sont statistiquement isotropes quand les grains sont orientés aléatoirement. Cependant la recristallisation durant la déformation en fluage peut produire des orientations préférentielles suivant l'axe c, engendrant des propriétés mécaniques anisotropes.

Le processus de déformation est classiquement modélisée en terme élastique, anélastique (fonction du temps, mais recouvrable) et visqueux (permanent). Ainsi pour la partie élastique, il faut noter que les effets de relaxation engendrent des erreurs lors de l'évaluation du comportement purement élastique de la glace polycristalline par une méthode quasi-statique. Cole (1998) propose une approche basée sur des mesures de vitesses ultrason. L'analyse de ses mesures sous la température eutectique montre que les effets de la porosité gazeuse (v_g) sur le module d'élasticité pure peuvent être représentés par $(1-3v_g)$ qui s'applique au cas d'espace non reliés avec un coefficient de Poisson de 1/3.

Kamio *et al.* (2003) a étudié la prédiction de fracture au sein de glace naturelle (glace provenant d'eau de mer). Ils ont développé un modèle de probabilité de fissure qui est fonction de l'énergie de surface effective et des propriétés élastiques de la glace entre autres. Connaissant la distribution de taille de grains et le module d'Young de la glace naturelle, la distribution statistique de la fracture peut être prédit.

III.3.2.c. Caractérisation du comportement mécanique de matrices humides

Dans le domaine de la géologie on peut citer l'étude (Yamabe *et al.* (2001)). Cette étude expérimentale des propriétés thermomécaniques du grès de Sirahama a permis de montrer que le module d'Young d'une force élastique et compressive est plus grand pour un échantillon congelé que non congelé. Cet effet est attribué à la formation de glace au sein de l'éprouvette. De plus l'évolution des propriétés mécaniques est fonction du taux d'humidité. Ainsi, les mesures faites sur un échantillon sec peuvent être décrites par une relation constitutive linéaire élastique, à la différence d'un échantillon humide qui présente une déformation résiduelle. Cette différence est attribuée à la formation de micro-cracks dans les pores dilatés par la présence d'eau. Des résultats similaires ont été trouvés par Inada *et al.* (1984) sur des roches de granite et d'andésite.

Afin de prévenir les déformations initiales des tunnels et galeries dans les régions froides avant les tremblements de terre, Lai *et al.* (2000) ont proposé un modèle mathématique en couplant les phénomènes thermiques, mécaniques et de suintement, avec un changement de phase. Ils ont utilisé les équations visco-plastiques pour le sol congelé. Les résultats montrent un effet important du champ de suintement et de déformation. L'effet des forces engendrées par la transformation eau/glace sur les déformations du revêtement des tunnels est également un facteur important. Les auteurs attribuent l'endommagement de tunnels dans des régions froides de Chine à ce facteur. Ils proposent alors l'installation d'isolations afin de diminuer cet effet. Enfin, la réponse temps-déformation calculée montre que l'influence de la déformation initiale sur la réponse à un tremblement de terre est très importante.

Czurda *et al.* (1997) ont étudié l'effet de la température sur la force de cisaillement de sols argileux. Ainsi, les matériaux saturés en eau, présentent une zone partiellement congelée à l'interface entre la zone congelée et non congelée. Les résultats montrent que les variations de la force de cisaillement du sol congelé avec le temps et la température, résultent de la variation de la cohésion de la glace.

L'étude expérimentale de la formation de glace dans les pores de petites tailles (de l'ordre de 10nm) dans le béton a été faite par Kaufmann). Cette étude porte sur les problèmes de dommage causé par le gel. Son étude a montré que la formation de glace peut être séparée en deux domaines : une nucléation instantanée d'une part et d'autre part une pénétration progressive de la glace (percolation). De plus, il a constaté une hystérésis entre la congélation et la décongélation. L'auteur attribue ce phénomène à la nucléation de glace qui se produirait dans une couche macroscopique de liquide ou à travers des nuclei de glace. Par la suite il propose un modèle afin d'expliquer ces différents résultats. Ce modèle est séparé en cinq zones, chacune spécifique à une gamme de température et à un mécanisme dominant d'endommagement (initiation de la congélation, avancement du front de congélation).

Concernant le domaine des biomatériaux, une étude sur les tissus de lapin a été menée par Rabin *et al.* (1996). Les tissus du foie et de la cervelle de lapin ont un module d'élasticité ($E=14,8$ et $9,5$ GPa resp.) de l'ordre du cristal de glace ($2,5 < E < 18,5$ GPa) alors que celui des tissus du rein de lapin ($E=22,9$ GPa), est 20% supérieur à un cristal de glace. L'étude en compression n'a pas montré de différences entre les différents tissus biologiques congelés. Rabin *et al.* (1996) ont trouvé un comportement élastique pour les très petites déformations, ainsi qu'une allure en dents de scie en contrainte, après une série de brusques baisses de contraintes suivie par un retour linéaire à un niveau approximativement égal à la contrainte supérieure. Comme dans le cas du grès, les auteurs suggèrent que la chute de contrainte est associée à la formation de microfissures qui s'accumulent jusqu'à la rupture finale. La forte hétérogénéité de l'échantillon empêchant alors ces fissures de se propager au sein de l'échantillon. Cependant en dépit de cette allure irrégulière, il apparaît que la réponse mécanique du tissu congelé peut être modélisée avec un modèle élastique - élastique parfait. Watanabe *et al.* (1995) ont étudié le lait de soja caillé congelé contenant entre 50 et 90% d'humidité en base humide. Ils ont trouvé que les contraintes de fracture (maximum de contrainte sur la courbe contrainte - temps), pour toutes les humidités, augmentant linéairement depuis -20°C jusqu'à une température critique (la valeur exacte étant liée au taux d'humidité) et reste constant en dessous de cette température. Les auteurs ont attribué cette augmentation de la contrainte de fracture à la formation de la glace. Cependant, ils n'ont pas expliqué pourquoi la contrainte de fracture était éventuellement plus importante que la glace à une température légèrement plus basse. Chuma *et al.* (1983) ont obtenu des résultats similaires pour la pomme de terre.

D'un côté, Ramana *et al.* (1992) ont trouvé que les tissus congelés avaient un module de cisaillement apparent plus important en comparaison avec les échantillons à température ambiante. Ils ont attribué cela à la très forte rigidité du tissu congelée. D'un autre côté, Foutz *et al.* (1992) ont trouvé que la congélation n'avait d'effet sur la force, la force maximale, la réponse à un chargement, ou les coefficients élastiques et visqueux.

Kim *et al.* (1994) ont montré pour différents fruits et végétaux à fort taux d'humidité (75% ou plus) que le module d'élasticité mesuré à -20°C était deux fois plus grand qu'à température ambiante. Ils ont également mis en évidence que la porosité, la densité, les propriétés mécaniques et le taux d'humidité étaient des facteurs importants pour la prédiction de l'apparition de fissures sur les produits alimentaires.

Chuma *et al.* (1983) ont travaillé sur les propriétés cryogéniques des fruits et végétaux. Ils ont observé une augmentation du module des tissus de pomme de terre lors de la baisse de température en dessous de la congélation. Watanabe *et al.* (1995) ont obtenu des résultats similaires pour le lait de soja caillé.

Suter *et al.* (1976) ont pratiqué des tests afin de mesurer les propriétés mécaniques des échantillons de rein d'agneau congelés et ont montré que les valeurs du module élastique apparent, de déformation, déplacement, aire sous la courbe force-déplacement du point d'inflexion, étaient différentes pour les échantillons congelés et frais, alors que la contraintes et la force ne l'étaient pas. Foutz *et al.* (1992) ont étudié les effets de la congélation sur les propriétés mécaniques de la peau de rat et ont trouvé une augmentation de la force de fracture, mais n'affectant pas les coefficients élastiques et visqueux.

Une autre étude sur un biomatériau a été menée par Shi *et al.* (1998a; 1998b; 1999). Ils ont travaillé sur l'effet de la température sur les propriétés mécaniques des tissus de pomme de terre lors de la congélation très rapide à de basses températures. Par des mesures de relaxation, ils ont mis en évidence les effets d'une part de la formation de glace et d'autre part de la température. En effet, la relaxation du matériau est initialement plus rapide avec l'augmentation du taux de glace, effet attribué à la relaxation rapide de la glace. Quand la formation de glace est complète, descendre plus bas en température a pour effet de « ralentir » ou d'amortir la relaxation, effet attribué à la température elle-même distinctement au changement de phase. Ainsi, les tissus de pomme de terre ont un comportement préférentiellement élastique à des températures inférieures à T_{cc} . Plus la température diminue et plus le matériau devient visqueux. Jusqu'à une température critique de l'ordre de -8°C. Les auteurs ont montré que si on descendait encore en température, le matériau redevenait alors préférentiellement élastique (Figure 13).

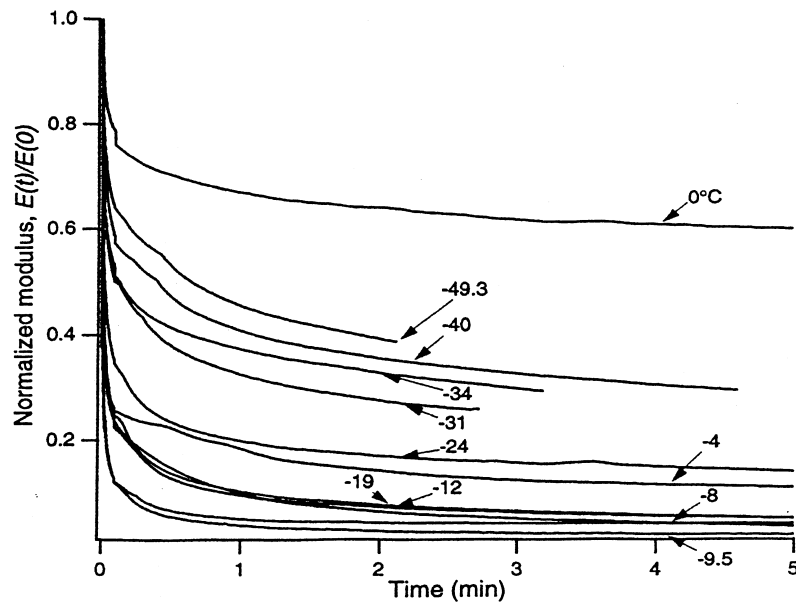


Figure 13. Evolution du module d'Young normalisé avec le temps d'un échantillon de pomme de terre pour différentes températures (Shi et al. (1998a))

Ces auteurs ont proposé un modèle d'évolution du module d'Young en fonction de la température. Ce modèle est un modèle parallèle (Figure 14) considérant la matériau partiellement congelé comme étant un matériau composite (une partie glace et une partie non congelée).

$$\frac{1}{E} = \frac{x_i(T)}{E_i} + \frac{1-x_i(T)}{E_{\text{non congelé}}} \quad (47.)$$

avec E_i le module d'Young de la glace ($E_i = 1000\text{MPa}$ dans leur étude) et $E_{\text{non congelé}}$ le module d'Young de la pomme de terre à température ambiante.

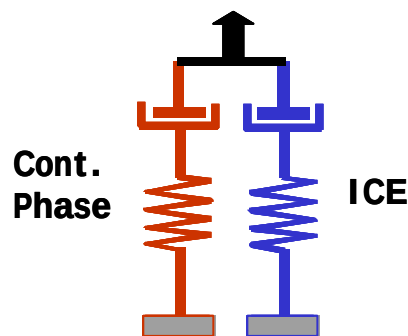
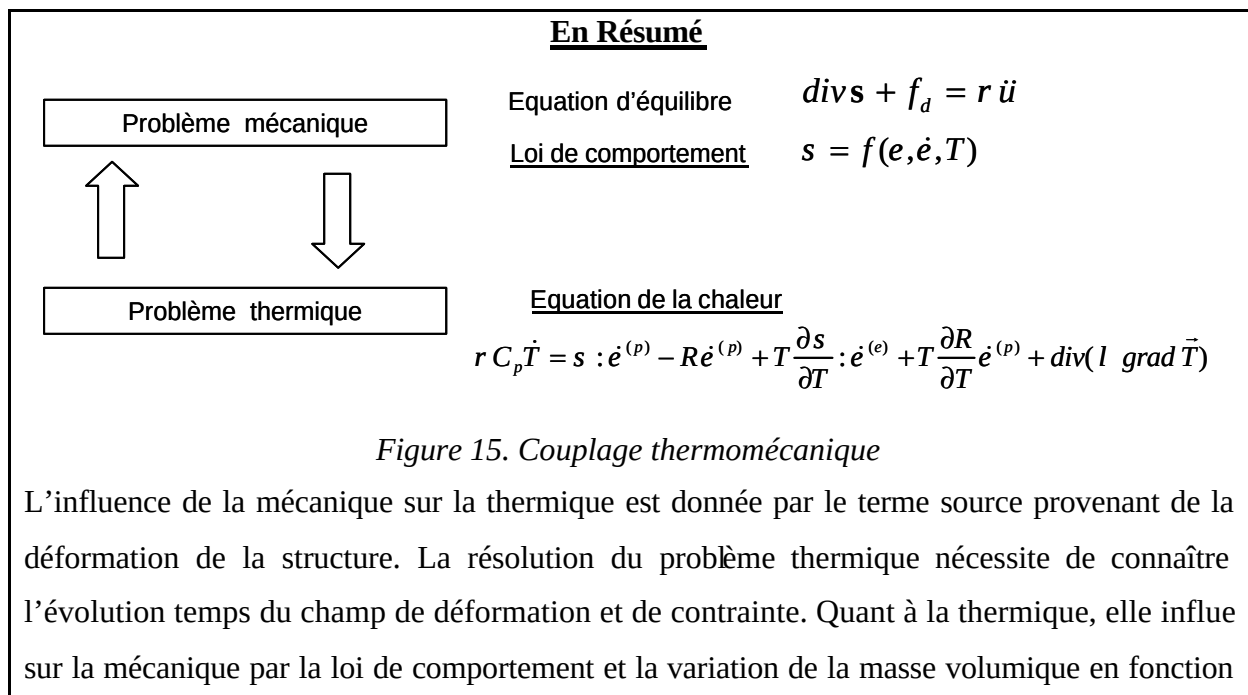


Figure 14. Schéma de principe d'un modèle parallèle viscoélastique (Shi et al. (1998a))

La mesure du coefficient d'expansion à des températures cryogéniques d'un tissu biologique a été menée par Rabin *et al.* (1998). Cette étude a permis de valider une hypothèse communément admise, à savoir que le coefficient thermique d'un tissu congelé est similaire à celui d'un cristal d'eau pure. Ainsi cette étude propose des relations linéaires (approximation polynomiale) entre le coefficient d'expansion thermique et la température (Tableau 3).

	Gamme de température (°C)	C_0	C_1	C_2	C_3
Eau (Powell (1958))	$-200 < T < 0$	$5.630 \cdot 10^{-5}$	$2.528 \cdot 10^{-7}$		
Eau (Dantel (1962))	$-200 < T < -30$	$5.548 \cdot 10^{-5}$	$3.603 \cdot 10^{-7}$	$1.788 \cdot 10^{-9}$	$6.614 \cdot 10^{-12}$
Muscle de bœuf	$-180 < T < -30$	$7.225 \cdot 10^{-5}$	$3.834 \cdot 10^{-7}$	$2.340 \cdot 10^{-10}$	
Muscle de poulet	$-180 < T < -10$	$6.649 \cdot 10^{-5}$	$3.438 \cdot 10^{-7}$	$2.785 \cdot 10^{-10}$	

Tableau 3. Evolution du coefficient d'expansion (de la forme $C_0 + C_1T + C_2T^2 + C_3T^3$) en fonction de la température (Rabin *et al.* (1998))



de la température (Figure 15). La résolution du problème mécanique nécessite de connaître l'évolution temporelle du champ de température.

IV. Couplage thermomécanique de biomatériaux au cours d'un changement de phase

IV.1. Mise en évidence d'un couplage thermomécanique

IV.1.1. Cas général d'un couplage thermomécanique : exemple du séchage

Une étude sur les transferts de chaleur et les contraintes thermiques engendrées dans un grain de maïs au cours d'un chauffage et d'un refroidissement a été effectuée par Gustafson *et al.* (1979). Dans cette étude numérique le matériau est considéré comme élastique. Les résultats permettent de localiser la présence d'un maximum de contrainte dans le grain de maïs. Ainsi lors d'un chauffage, la contrainte de tension maximale est localisée proche du centre du grain dans la région de l'endosperme farineux. Lors d'un refroidissement de fortes contraintes de tension apparaissent dans l'endosperme vitreux et proche de la couronne. Les auteurs ont pu corréler la localisation de ces contraintes avec l'apparition de fissures lors d'essais en laboratoire. Ces résultats sont confirmés par ceux de Litchfield *et al.* (1988).

Le séchage d'une graine de soja a été étudié par Haghihi *et al.* (1988). Leur étude porte sur la modélisation en élément fini d'une sphère biologique soumise à un changement de température. Leur formulation est basée sur la combinaison d'une contrainte thermique et d'une contrainte hydraulique qui forment la contrainte totale. Ces deux contraintes pouvant être de tension ou compressives. Une forte teneur en eau et une forte température engendrent un gonflement de la sphère. Alors que le gradient de température et le gradient d'humidité ont un signe contraire dans un matériau chauffé en cours de séchage, un état compression/traction complexe peut apparaître au sein de l'échantillon. Ainsi, quand cette contrainte complexe atteint un seuil critique, des fractures internes apparaissent. Les auteurs ont montré que la contrainte tangentielle passait de compression à traction suivant le rayon. De plus les contraintes atteignent un maximum dont l'amplitude est proportionnelle à la température, et le temps pour atteindre ce maximum est indépendant de la température de séchage.

IV.1.2. Cas particulier des matrices humides alimentaires en congélation

Peu de travaux ont été menés pour la modélisation des phénomènes mécaniques engendrés par la congélation de matrices biologiques.

Rubinsky *et al.* (1980) ont étudié les contraintes thermiques dans les tissus biologiques congelés. A l'aide d'un modèle élastique et une analyse du premier ordre, ils proposent une solution explicite pour une géométrie sphérique avec en condition une vitesse de refroidissement constante. Dans ces conditions, ils ont démontré que l'amplitude des contraintes induites est fonction non seulement des propriétés du matériau mais également de la vitesse de refroidissement de la partie externe et de la surface radiale externe. Cependant ils n'ont pas pris en compte l'expansion volumique de l'échantillon avec l'abaissement de la température lors du changement de phase. Leur modèle ne s'avère donc pas très réaliste.

Kim (1993) a développé un modèle thermomécanique lors de la congélation cryogénique d'un échantillon de Tylose[®]. Afin d'expliquer la formation de fissures, il suggère la formation d'une « croûte » à la surface de l'échantillon lors de la congélation. Cette croûte formerait une « coquille » qui limiterait l'expansion de la partie interne lors de la progression du front de congélation (Hung *et al.* (1996)). Cependant cela n'explique pas pourquoi ce phénomène ne se produit pas lors d'une congélation plus lente.

Shi *et al.* (1998a; 1998b; 1999) a étudié ce problème en utilisant un code de calcul mécanique. Ces auteurs ont décrit les différentes phases lors d'une congélation unidirectionnelle d'un biomatériau (pomme de terre) de géométrie cylindrique. Leur étude prend en compte les propriétés viscoélastiques de la pomme de terre ainsi que la dilatation de ce matériau en fonction de la température. Le coefficient de dilatation est de la forme :

$$\alpha(T) = \frac{1}{3} w \frac{r_0}{r_w} \Phi \frac{dx_i}{dT} \quad (48.)$$

avec w : le pourcentage d'eau dans l'échantillon

ρ_0 : la masse volumique de l'échantillon à température ambiante

ρ_w : la masse volumique de l'eau

Φ : la fraction volumique causée par le changement de phase de l'eau pure (= 0.087)

x_i = le taux de glace

Ainsi, l'extérieur du matériau se congèle en premier et subit une expansion, mettant la partie interne en traction ce qui se répercute par des contraintes radiales de tension et non de compression comme on est tenté de l'imaginer de prime abord. Celles-ci localisées

continuent à croître avec le temps jusqu'à ce que le front de congélation n'atteigne la zone considérée (i.e. à mi rayon). Le changement de phase est associé à une expansion thermique à l'intérieur du matériau, la contrainte radiale en tension diminue alors et devient progressivement compressive (Figure 16). Cependant leurs résultats n'expliquent pas la présence de fissures radiales lors de la congélation de la pomme de terre ; en effet, ces fissures seraient expliquées par une contrainte tangentielle de traction alors que leurs résultats aboutissent à une contrainte tangentielle en compression.

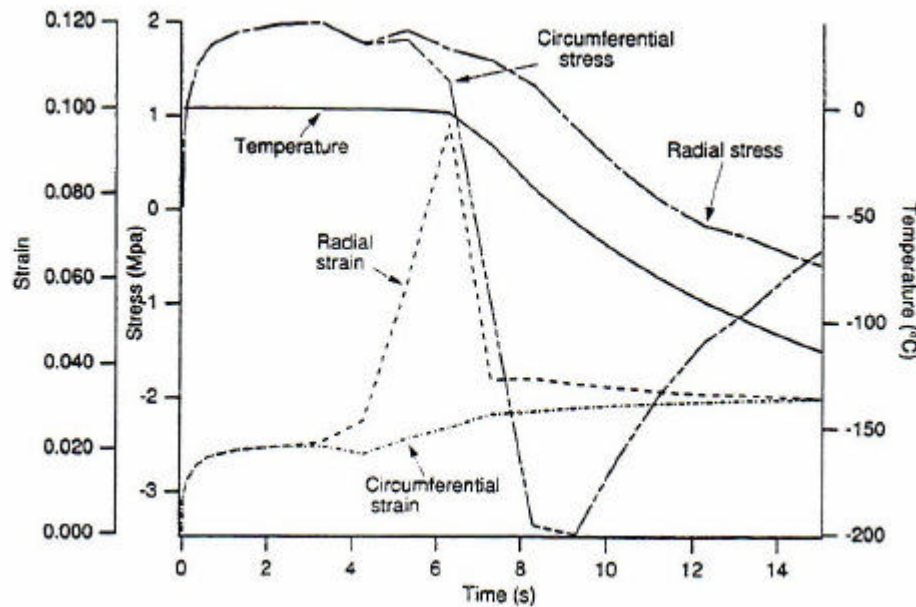


Figure 16. Variation de la température, de la contrainte et du déplacement à mi rayon ($r=5\text{mm}$) d'un échantillon de pomme de terre (Shi et al. (1998a))

Rabin *et al.* (1999) ont fait une étude analytique des contraintes thermiques lors de la congélation d'une sphère liquide, un front de congélation se propageant vers l'intérieur. Le matériau congelé est supposé comme étant élastique – parfaitement plastique. Leur étude prend en compte la pression du liquide à cœur de l'échantillon en congélation ; ainsi, ce modèle tient compte de l'expansion thermique associée au gradient de températures.

IV.2. Résolution et modélisation du couplage thermomécanique

Un calcul de structure prenant en compte les deux influences (mécanique et thermique) est souvent difficile à réaliser (temps de calcul long, problème de convergence). Au contraire de ce couplage fort, lorsqu'on parvient à négliger les deux influences, le couplage devient faible et le calcul devient plus aisé. On peut distinguer deux types de couplage faible :

- 1) la loi de comportement dépend peu de la température. Dans ce cas, le problème mécanique est indépendant du problème thermique
- 2) les sources de chaleur dues aux déformations mécaniques sont négligeables devant les sources externes. Dans ce cas, le problème thermique est indépendant du problème mécanique.

Dans le cas d'un changement d'état, la quantité d'énergie mise en jeu est telle qu'on néglige les sources de chaleur interne.

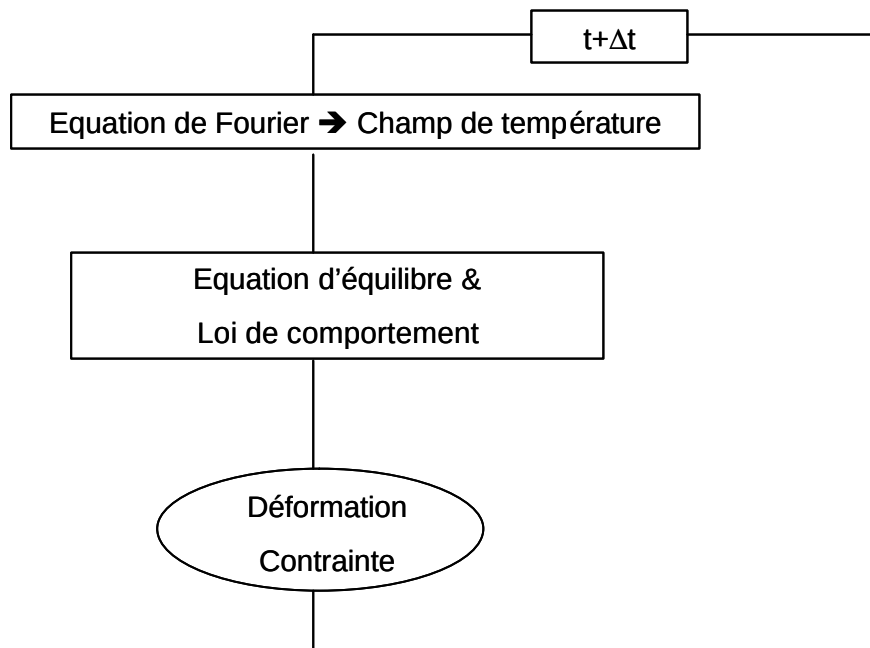


Figure 17. Schéma du couplage thermomécanique

CHAPITRE 2 :

MATERIELS & METHODES

I. Propriétés des matériaux

De part la complexité et l'étendue de gamme des produits alimentaires aussi bien en terme de d'homogénéité de structure que de propriétés thermiques et mécaniques, cette étude est restreinte à un produit modèle : un gel de méthylcellulose ou Tylose[®] (type 1000, MADI S.n.c., Italie) et deux produits alimentaires avec des structures différentes (pomme de terre et chocolat). Les produits alimentaires ont été achetés dans un marché local. Ils ont été choisis pour leur composition (teneur en eau) et leur comportement thermomécanique très différents. De plus la pomme de terre a déjà servi de système d'étude lors de travaux antérieurs (Shi *et al.* (1998a; 1998b; 1999)) et son utilisation permettra de se référer à des ordres de grandeur disponibles en particulier pour les propriétés mécaniques et ainsi de valider les divers protocoles expérimentaux. Quant à la Tylose[®], elle possède des propriétés thermiques voisines de celles de la viande et est très utilisée en recherche comme système modèle, en particulier en congélation pour la validation de modèles de simulation.

I.1. Détermination de la teneur en eau

La détermination de la quantité d'eau est réalisée en plaçant un échantillon (d'un poids d'environ 0,8 g) dans une étuve à 104°C pendant 24 h. L'échantillon est pesé par une balance (Sartorius, Goettingen, Allemagne) avant et après étuvage. Pour chaque mesure, 3 répliquas sont réalisés.

I.2. Préparation des échantillons pour les essais mécaniques

Les blocs de Tylose[®] ont été découpés en tranche de 6mm d'épaisseur à l'aide d'une scie (Bonnet, France). Les échantillons sont découpés à la géométrie voulue à l'aide d'un emporte pièce.

Le chocolat est fondu dans un premier temps à environ +40°C, puis étalé sur une épaisseur de 4 mm, sur des plaques d'aluminium. Après un temps de séjour de 48 heures dans une enceinte à +4°C, les échantillons sont découpés aux dimensions souhaitées.

Les pommes de terre sont épluchées et coupées en deux. Seule la partie centrale est utilisée pour la fabrication des échantillons afin d'avoir une longueur d'échantillon maximale et de s'affranchir des hétérogénéités de structure parfois présentes aux bords du tubercule.

II. Propriétés thermiques

II.1. Détermination de la température de congélation commençante (T_{cc})

La température de congélation commençante est obtenue à partir des suivis thermiques lors de la congélation d'un échantillon. Un échantillon est congelé à l'aide d'un congélateur à deux plaques (supérieure et inférieure) développé au laboratoire. Les températures au centre sont mesurées par un thermocouple K de diamètre 1mm (Omega, Stamford, Etats-Unis) placé horizontalement et relié à une centrale de mesure (SA20, AOIP, Evry, France).

La température du palier observé au centre de l'échantillon a été prise comme température de congélation commençante, exprimée en °C.

II.2. Détermination de l'enthalpie de changement d'état et de la chaleur spécifique

Un calorimètre à balayage différentiel (DSC92, Setaram, Caluire, France) est utilisé pour évaluer l'enthalpie totale de changement d'état et la chaleur spécifique des échantillons à pression atmosphérique. Les échantillons (50-80 mg) sont pesés puis scellés hermétiquement dans des cellules en aluminium. Après avoir été congelés dans le calorimètre par ajout d'azote, les échantillons subissent une remontée en température à vitesse constante (+2°C/min) afin de mesurer le flux de chaleur causé par la fusion de l'échantillon. Afin d'éliminer toute condensation ou givrage sur la tête du calorimètre, un flux d'azote est imposé à 40ml/min dans le calorimètre. Le flux net est obtenu en soustrayant un enregistrement réalisé avec deux cellules vides. Le thermogramme du flux net donne alors le flux de chaleur ($\dot{q}$) permettant ainsi d'évaluer la chaleur spécifique en fonction de la température et également la quantité de chaleur nécessaire à la fusion de l'eau contenu dans l'échantillon (ou des lipides) par intégration du pic correspondant. A la fin de l'expérimentation, la masse des cellules est mesurée pour s'assurer qu'il n'y a eu aucune perte d'eau. Le calorimètre a été étalonné au préalable en effectuant des expériences identiques avec des capsules contenant uniquement de l'eau.

$$C_p = \frac{\Delta q}{b_T M} \quad (49.)$$

Le logiciel fourni par Setaram, calcule la chaleur spécifique C_p (J/g°C) à partir du flux de chaleur $\dot{q}$ (W), de la rampe β_T (°C/s) et de la masse de l'échantillon M (g). L'enthalpie totale

de changement d'état est estimée par ce même logiciel comme étant l'aire sous la courbe, exprimée en J/g d'échantillon (Tocci *et al.* (1997)).

II.3. Détermination de la conductivité thermique

La conductivité thermique est mesurée par la méthode du fil chaud en régime instationnaire. Cette méthode s'appuie sur la théorie de la source linéaire de chaleur à puissance constante. La sonde utilisée est réalisée à partir d'une aiguille hypodermique équipée d'un élément chauffant et d'un thermocouple (Figure 18).

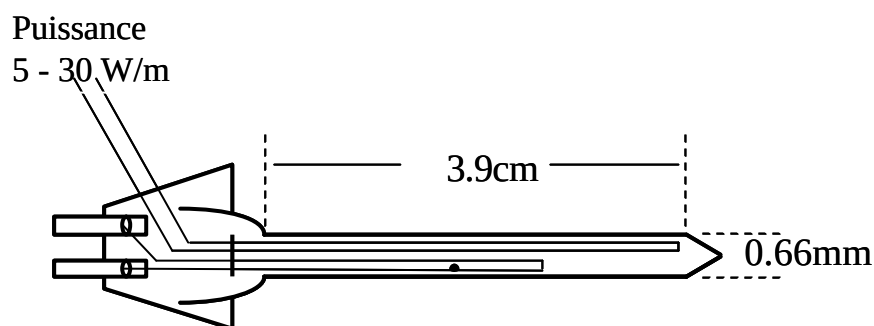


Figure 18. Schéma d'une sonde « fil chaud » de mesure de la conductivité thermique

La sonde est alors insérée dans l'échantillon en s'assurant qu'une quantité suffisante de matériau (typiquement 1 à 2 cm à partir de la sonde) se trouve autour. L'ensemble est maintenu à une température donnée dans une enceinte thermostatée (Froilabo-S.A., Ozoir, France). L'élément chauffant de la sonde est relié à une source d'alimentation courant continu (Redelec 60430, Noailles, France). Le courant circulant dans l'élément chauffant est mesuré avec un multimètre (Fluke, Fluke Co., Everett., USA) avec une précision de $\pm 0,1$ mA. Les données temps - température et temps - tension sont enregistrées en continue par une centrale d'acquisition (SA32 AOIP, Evry, France) connectée à un PC. Les données temps - tension sont utilisées pour trouver l'instant initial du chauffage.

La pente de la partie linéaire de la courbe de température en fonction du logarithme du temps est égale à $Q/(4\pi\lambda)$, où Q est la puissance linéique de l'élément chauffant en $W \cdot m^{-1}$, et λ la conductivité thermique de l'échantillon. Cette dernière peut donc être calculée à partir de l'équation suivante (Hladik (1990)):

$$I = \frac{Q}{4pq} \quad (50.)$$

où θ est la pente de la courbe de $\ln(\text{temps})$ - température ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$), et où la puissance linéique de l'élément chauffant est calculée selon l'équation suivante :

$$Q = I^2 R \quad (51.)$$

où I est l'intensité du courant (A) et R la résistance linéique du fil chauffant ($\Omega \cdot \text{m}^{-1}$). L'étalonnage de la sonde est réalisé en mesurant la conductivité thermique de la glycérine et d'un gel d'agar (0.5%) aux températures choisies entre $+5^{\circ}\text{C}$ et $+25^{\circ}\text{C}$. Le gel d'agar est employé pour empêcher la convection libre de l'eau pure le long de la sonde. Les données obtenues sont comparées à celles de l'eau pour le gel d'agar et la glycérine. Ces étalonnages préalables ont été utilisés pour identifier la longueur de la sonde (ou encore la résistance linéique).

Une linéarité satisfaisante de la température en fonction du logarithme du temps est recherchée. Etant en régime instationnaire, le rapport signal/bruit devient très important pour les temps longs; il faut donc trouver un compromis entre le rapport signal/bruit et l'obtention d'une section linéaire d'enregistrement satisfaisant. Le protocole suivant a ainsi été défini :

- détermination de la puissance pour observer une augmentation de la température de 10°C au maximum par rapport à la température initiale du produit, le temps d'impulsion étant de 8 s,
- régression linéaire permettant d'obtenir la valeur de la pente θ , cette régression linéaire n'est validée que si le coefficient d'ajustement (R^2) est supérieur à 0,98. La sélection de la partie linéaire se fait visuellement sur l'enregistrement qui comprend en général une partie de mise en régime non exploitable

Pour obtenir ces conditions, une intensité de courant comprise entre 0,17 à 0,28 A est nécessaire. La puissance utilisée varie donc entre $7,53 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}$ et $20,35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}$. Cinq mesures ont été réalisées sur chaque échantillon et pour chaque température ($+20$, $+7$, 0 , -0.8 et -20°C). Il est important de souligner que cette méthode de mesure n'est valable que si la conductivité thermique et la chaleur spécifique du matériau ne dépendent pas ou peu de la température. Il est ainsi inapproprié d'utiliser cette méthode sur la plage de température couvrant la formation des cristaux de glace. On mesure donc la conductivité avant la température de congélation (0°C) et en dessous de cette température (-20°C) dans une plage pour laquelle les propriétés sont faiblement dépendantes de la température.

III. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques rassemblent différentes grandeurs qui peuvent être classées dans deux grandes catégories ; les propriétés mesurées à l'équilibre et hors équilibre (mesures dynamiques). Ces propriétés dépendent de la température dans notre cas ; il faudra donc prendre en compte cette thermo-dépendance. Deux techniques expérimentales ont été utilisées. La première est une machine classique de traction/compression. Cette technique, la plus utilisée pour la mesure des propriétés, permet de mesurer le comportement des matériaux lors de grandes déformations. Une deuxième technique expérimentale est une mesure en dynamique et en petite déformation, DMTA. Cette technique est moins conventionnelle et est peu utilisée dans le domaine de l'agroalimentaire. Les paragraphes suivants présentent les différents protocoles utilisés pour l'utilisation de ces techniques et les différentes grandeurs mesurées.

III.1. Essais en grandes déformations

III.1.1. Protocole de mesure de la déformation en fonction de la charge (tests en traction)

La géométrie et les dimensions des différents échantillons sont données sur la Figure 18 (Lemaitre *et al.* (1988)). La réponse de l'échantillon à des tractions de vitesses comprises entre $5 \cdot 10^{-4}$ et $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ a été mesurée par un capteur de force d'une capacité de 40 N et de 500N. Les valeurs de vitesses et de capteur sont fonction de la nature de l'échantillon. Des tests préalables ont été effectués afin de trouver les valeurs optimales. De plus, les capteurs de force ont été étalonnés préalablement avec des poids.

Une installation de climatisation de la zone de mesure est présentée en Figure 20 ; elle comprend une boucle d'air refroidie par un bain thermostaté. Ce système a permis de faire varier la température de l'échantillon de la température ambiante jusqu'à -12°C au plus bas. Un thermocouple est placé sur la base inférieure de l'échantillon lors des mesures afin de contrôler sa température. Des essais ont été effectués afin de montrer que le thermocouple n'influait pas la réponse mécanique de l'échantillon à une sollicitation.

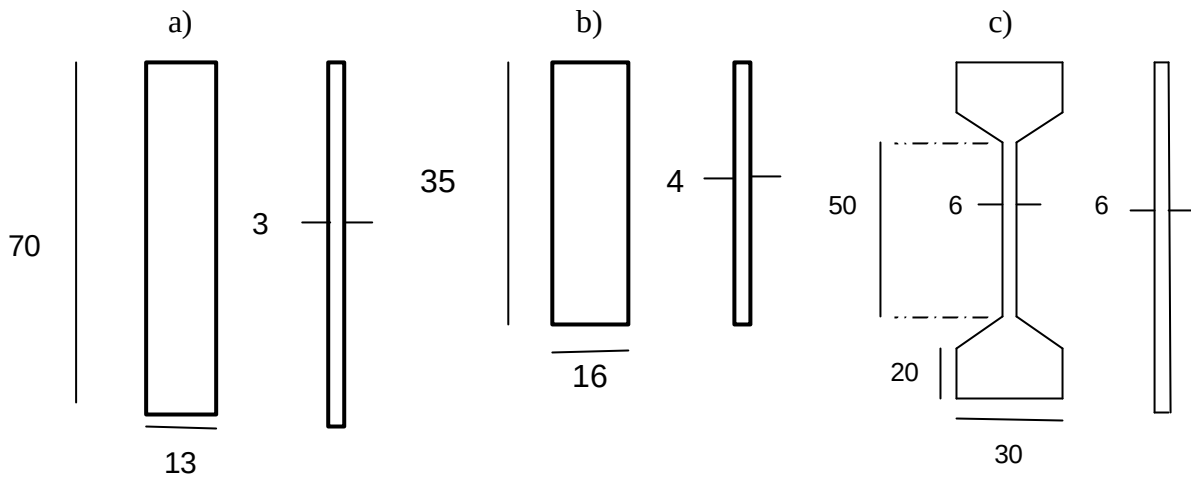


Figure 19. Dimensions (en mm) d'une éprouvette a) de pomme de terre b) de chocolat c) de Tylose[®], pour les mesures en traction.

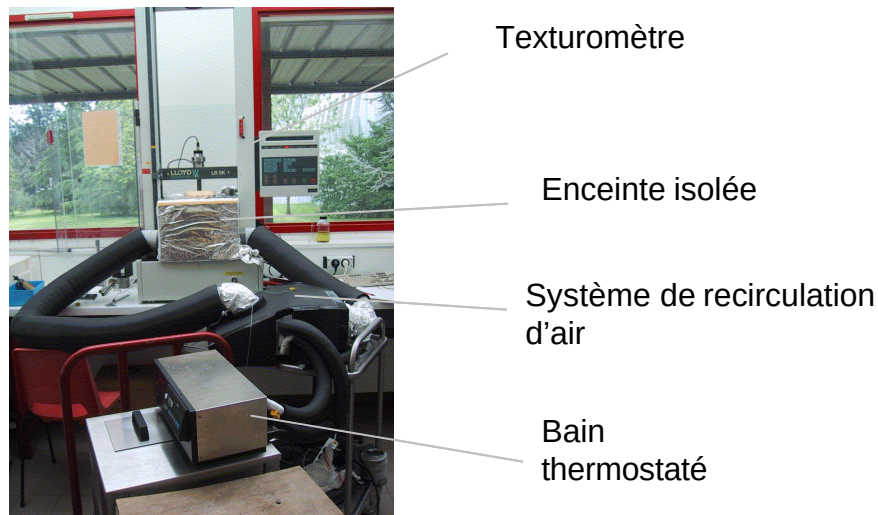


Figure 20. Dispositif expérimental de mesure du module d'Young en fonction de la température

III.1.2. Protocole de mesure du coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson a été mesuré en filmant le rétrécissement de l'échantillon pendant un test de traction, le texturomètre mesurant la déformation axiale. La déformation transversale est obtenue par mesure vidéo (Caméra DV 1,4 millions de pixel, Sony, Tokyo, Japon). Un logiciel de traitement d'image (W.Rasband, National Institut of Health, Bethesda, USA) a permis de déterminer la variation transverse. Par ces deux mesures, pour un test uniaxial, le coefficient de Poisson est défini comme étant le rapport de ces deux grandeurs. La

définition de la caméra (de l'ordre de 22-19 pixels sur la largeur de l'échantillon) permet d'estimer que la précision de la mesure est d'environ 14%.

III.1.3. Protocole de mesure en relaxation

Afin de quantifier et de qualifier les phénomènes visqueux au sein des produits, des essais de relaxation ont également été menés à différentes températures. On impose une déformation de 4% sur des échantillons dont la géométrie est la même que précédemment. La réponse est la force nécessaire pour maintenir cette déformation constante en fonction du temps.

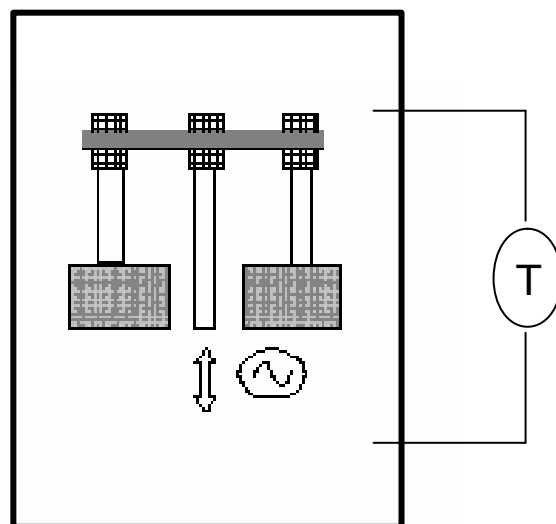
III.2. Essais en petites déformations

III.2.1. Protocole de mesure des propriétés mécaniques en fonction de la température

La DMTA (TA Instruments, New Castle, Grande Bretagne) équipée d'un porte échantillon de type flexion 3 points encastrés (Figure 21) a été utilisée pour mesurer les propriétés du module d'Young complexe en fonction de la température



a)



b)

Figure 21. Dispositif de mesure pour la DMTA : a) porte échantillon b) régulation en température

Afin d'éviter une déformation non uniforme importante de l'échantillon dans le mors, les mesures ont été faites en décongélation.

Les capacités de la machine définissent les dimensions des échantillons qui sont testés (35 mm de long, 13x3 mm²).

L'échantillon est disposé congelé sur le porte échantillon préalablement refroidi. L'échantillon étant fragile, les différentes vis sont serrées manuellement. Les deux mâchoires extrêmes sont fixes alors que la mâchoire centrale oscille. Après différents essais (pour déterminer la limite de viscoélasticité linéaire grâce à un balayage en déformation à températures extrêmes et pour déterminer la fréquence par un balayage fréquentiel), une déformation de 0,1% à une fréquence de 1Hz a été choisie afin de rester dans les limites du capteur de force. Un balayage en température est alors programmé avec une rampe de température de +0.5°C/min entre -50 °C et 20°C. Cette rampe de température est régulée par un thermocouple situé à proximité de l'échantillon. Cependant il existe un écart entre la température de l'échantillon et la température du thermocouple.

Afin de corriger cette température, des mesures préalables ont été effectuées en mesurant la température de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple K (0,5mm de diamètre) situé à l'intérieur de l'échantillon. On suppose par la suite que les échantillons sont d'épaisseur identique afin de pouvoir corriger la température de la DMTA par la température réelle au cœur de l'échantillon. L'écart de température était en moyenne d'environ 1,5 °C pour le chocolat et de l'ordre de 4°C pour la Tylose[®] et la pomme de terre, lors d'un cycle de décongélation à vitesse de 0,5°C.min⁻¹. Cet écart est sensiblement constant lors d'un balayage en température donné.

III.2.2. Protocole de mesure du coefficient linéaire d'expansion

Le suivi de la prise de volume d'un échantillon lors de la congélation est réalisé à l'aide de la DMTA équipée d'un mors de compression (Figure 22) avec les grands plateaux (diamètre de 4 cm). Une force de 0,005 N correspondant à la force minimale applicable par la DMTA est appliquée sur l'échantillon par les plateaux. Cette force est suffisante pour mettre en contact les plateaux avec le disque d'échantillon tout en exerçant une contrainte minimale sur l'échantillon sans imposer de contrainte extérieure excessive. Afin de n'observer qu'une évolution monodimensionnelle globale, un tore (4 cm de diamètre interne, 1 cm de hauteur) entourait le disque d'échantillon. La DMTA fonctionne alors en mode déplacement et les évolutions du volume (suivi de la hauteur) sont enregistrées en continu. Connaissant

l'augmentation de volume unidirectionnel, on peut alors calculer le coefficient linéaire d'expansion $\alpha(T)$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) qui n'est autre que la dérivée de la courbe déplacement en fonction de la température.



Figure 22. Mors de compression

IV. Simulation numérique

Le problème physique rencontré ici est un couplage faible de transfert de chaleur (problème thermique) et d'évolution mécanique. Ces problèmes peuvent se formuler par un ensemble d'équations aux dérivées partielles et d'équations ordinaires dans un domaine à tout instant t , en respectant les conditions aux limites.

L'analyse numérique peut nous fournir des solutions numériques. Dans notre cas, le logiciel choisi est ABAQUS[®]/Standard (version 6.4.1, Abaqus Inc., Pawtucket, USA), code de calcul en élément fini créé en 1978, puisqu'il peut étudier différents domaines physiques : mécanique, thermique, électrique et leurs problèmes couplés statique/dynamique, linéaire/non linéaire en milieu continu (2D ou 3D).

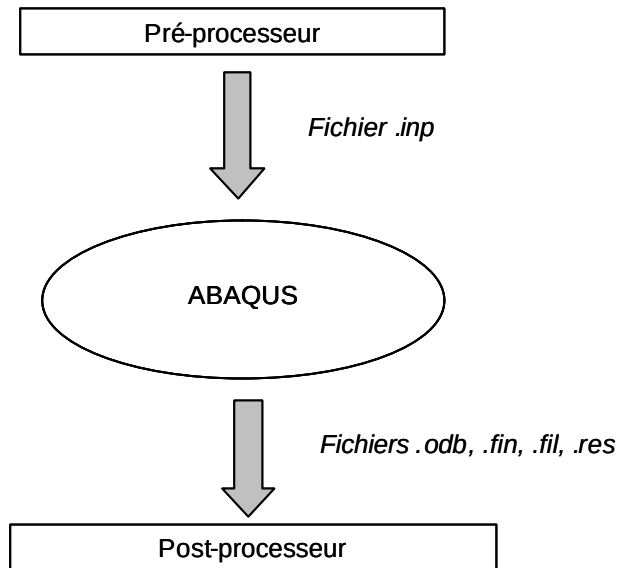


Figure 23. Organigramme d'ABAQUS®

IV.1. Géométrie et Maillage

Deux types de structures ont été étudiés lors de ce travail (Tableau 4). Dans un premier temps une géométrie de type plaque (cas A) de Tylose® a été modélisée sous ABAQUS®. De part les symétries existantes, seul un quart de l'échantillon total a été modélisé.

Dans un second deux structures à deux matériaux ont été étudiées. Ces structures sont dans un cas deux plaques empilées l'une sur l'autre (cas B₁) et dans l'autre cas deux cylindres encastrés (cas B₂).

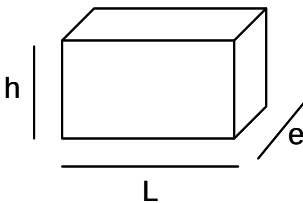
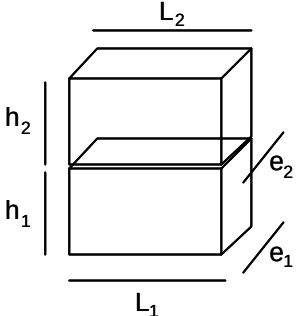
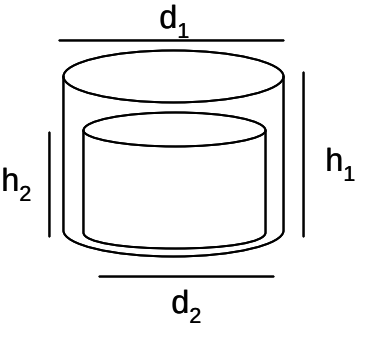
Monocouche (Cas A)	Bicouche	
	Cas B ₁	Cas B ₂
		
$h = 5 \text{ cm}$ $L = 10 \text{ cm}$ $e = 10 \text{ cm}$	$h_1 = h_2 = 5 \text{ cm}$ $L_1 = L_2 = 10 \text{ cm}$ $e_1 = e_2 = 10 \text{ cm}$	$d_1 = 10 \text{ cm} ; d_2 = 9.5 \text{ cm}$ $h_1 = 5 \text{ cm} ; h_2 = 4.5 \text{ cm}$

Tableau 4. Géométries et dimensions des différents cas étudiés numériquement

Les géométries ainsi que leur maillage ont été effectués à l'aide de ABAQUS[®]/CAE. Dans le cas des structures plaques, le maillage a été effectués à l'aide d'éléments quadratiques cubiques (type DC3D20 et C3D20R pour la thermique et la mécanique respectivement). Pour le cas des deux cylindres imbriqués, les éléments choisis sont des éléments quadratiques tétraédriques (type DC3D10 et C3D10M pour la thermique et la mécanique respectivement). Pour minimiser les erreurs d'interpolations, le même maillage est utilisé pour le calcul thermique et mécanique.

IV.2. Algorithme de calcul et Hypothèses

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, on supposera que les déformations mécaniques n'ont pas d'impact sur le champ thermique au sein de la géométrie. En conséquence les phénomènes thermiques et mécaniques ont été découplés lors de la simulation numérique sous ABAQUS[®]. Dans un premier temps le module thermique calcule le champ thermique au sein de la structure. Ce champ de température est par la suite une entrée pour le calcul mécanique.

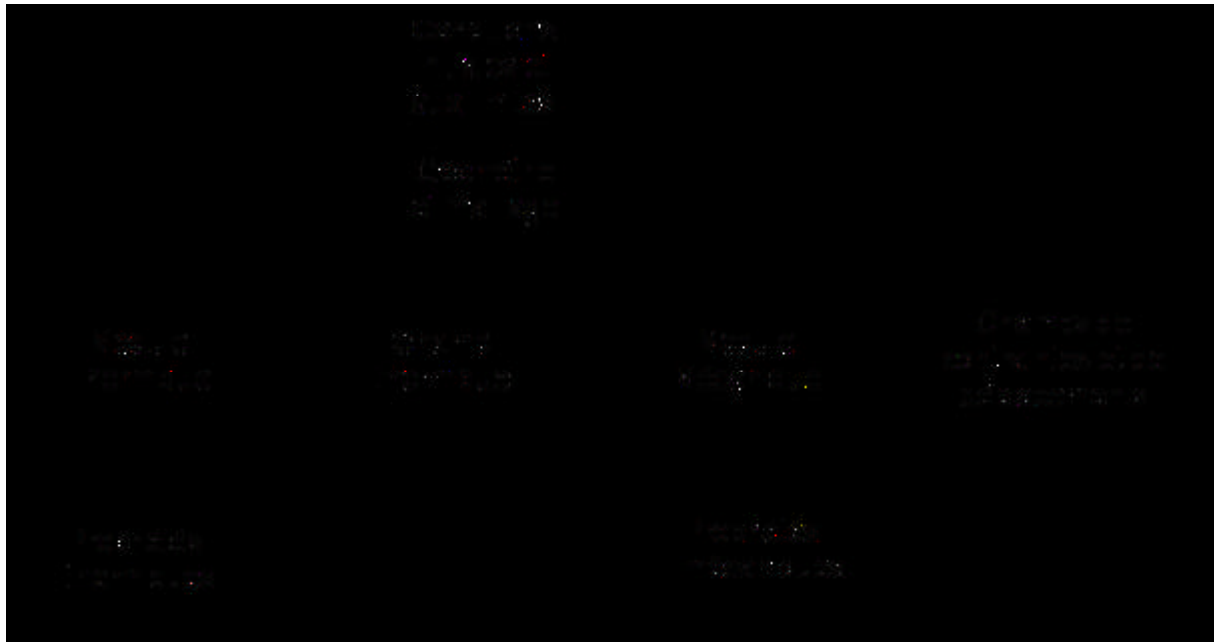


Figure 24. Organigramme de la résolution du problème thermomécanique

On suppose notre échantillon isotrope et homogène.

Pour la partie thermique, on suppose l'échantillon homogène thermiquement à l'instant initial. La température inférieure est une température variable (température de plaque), les autres cotés de la structure étant isolés thermiquement.

Mécaniquement, la partie inférieure est encastree, i.e. aucun mouvement de translation ni de rotation n'est possible.

Dans le cas des bicouches et pour les deux calculs (thermique et mécanique) le contact est parfait, i.e. pas de résistance de contact et pas de glissement.

IV.3. Post traitement

Après le calcul thermique, on récupère un fichier résultat (fichier .fil) qui sera mis en fichier d'entrée pour le calcul mécanique.

L'analyse et le traitement visuel des résultats obtenus (fichier .odb) sont faits à l'aide de ABAQUS®/Viewer.

IV.4. Validation du champ de température

Afin de valider le champ de température de la simulation, mais également l'hypothèse de couplage faites dans notre étude, un code en différences finies a été développé sous

MATLAB[®] (The MathWorks, Inc., Natick, USA) prenant en compte le changement de phase lors du transfert thermique.

V. Protocoles expérimentaux de validation des résultats de modélisation

V.1. Procédés de congélation

Différents types de congélation existent dans l'industrie. Dans notre étude, nous avons choisi arbitrairement d'utiliser une congélation par plaque ou par contact. Cette congélation monodirectionnelle est effectuée à l'aide d'une plaque (surface 50 cm²) dans laquelle circule un fluide caloporteur (mélange 0,5-0,5 v/v d'eau et de glycol). Ce fluide est mis en circulation et maintenu en température avec un bain thermostatique (Huber CC240, Huber, Offenburg, Allemagne). La température de surface de la plaque est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K et de 0,5 mm de diamètre (Omega, Stamford, Etats-Unis) soudé à la surface de la plaque. On supposera dans notre étude que (i) le thermocouple ne perturbe pas le transfert de chaleur vers le produit et (ii) la température de la plaque est uniforme sur toute sa surface.

V.2. Mesures de la température

Afin de mesurer l'évolution de la température au sein de l'échantillon, quatre thermocouples rigides gainés de type K et de diamètre 1mm (Omega, Stamford, Etats-Unis) sont insérés dans l'échantillon. Pour ne pas perturber le flux de chaleur d'un thermocouple par celui d'en dessous, ceux-ci sont décalés par rapport à la verticale (positionnés en biseau). En fin d'expérience l'échantillon est découpé, permettant ainsi de relever la position exacte des capteurs au sein de l'échantillon.

Les suivis de température au sein de l'échantillon et de la plaque sont récoltés à l'aide d'une centrale de mesure (Datalog 20, AOIP, Evry, France).

V.3. Mesures du déplacement global

La validation du modèle numérique se fera en mesurant l'évolution géométrique (gonflement) de l'échantillon lors de la congélation. Trois capteurs de déplacement (VRVT050/E/TM, Penny&Giles, Christchurch, Angleterre) de précision 0,1 mm sont mis en contact avec la surface libre de l'échantillon dans les 3 directions de l'espace. L'échantillon est maintenu isolé à l'aide d'un cadre en polystyrène troué dans les trois dimensions pour laisser passer les

capteurs de déplacement. Ces capteurs sont fixés sur un cadre métallique (grille) rigide entourant l'échantillon afin de s'assurer de leur position (horizontale ou verticale). Ces capteurs alimentés par une tension continue sont reliés à une centrale de mesure (SA20, AOIP, Evry, France), afin de suivre le déplacement (variation d'une résistance correspondant à un déplacement d'une tige dans un cylindre) en fonction du temps. La masse du curseur mobile (moins de 2g) est considérée comme négligeable.

CHAPITRE 3 :

ASPECTS NUMERIQUES

I. Introduction

Le changement de phase au sein d'une matrice aqueuse entraîne la formation d'un champ de contrainte au sein de l'échantillon. Afin d'évaluer ces contraintes, deux approches sont possibles :

- une approche expérimentale,
- une approche numérique.

Cependant l'approche expérimentale peut s'avérer périlleuse. En effet le positionnement de capteurs de contrainte en surface et au sein de l'échantillon peut bruyé les résultats. De plus, travaillant à basses températures, les capteurs peuvent être endommagés par des températures négatives.

L'objet final de la simulation numérique étant d'être un outil d'optimisation sans utilisation de matière première et d'immobilisation de procédé et de chaîne d'instrumentation, nous avons donc choisi de développer, pour cette étude, un modèle numérique couplant les phénomènes thermiques et les phénomènes mécaniques à l'aide du code en éléments finis : ABAQUS®.

Ce chapitre décrit dans un premier temps, le problème thermomécanique et les schémas de résolution. Ensuite, une partie porte sur l'implémentation du problème sous ABAQUS®. La dernière partie de ce chapitre présente les éléments de validation.

II. Description du problème thermomécanique – schémas de résolution

De part la forte variation de température lors de la congélation d'un produit alimentaire, on suppose que les déformations mécaniques n'ont pas d'impact sur le champ thermique au sein de la géométrie. En conséquence les phénomènes thermiques et mécaniques ont été découplés (cf. la dernière partie du chapitre 1).

La simulation de la congélation de biomatériaux doit prendre en compte trois facteurs principaux :

- ✓ les champs de températures importants qui, dans le cadre d'une description Lagrangienne, induisent de possibles distorsions très importantes du maillage,
- ✓ le contact supposé parfait entre le système et la surface inférieure (plaque froide) et à l'interface des couches,
- ✓ l'évolution des caractéristiques thermiques du matériau.

La combinaison de ces trois facteurs induit une analyse et un traitement du problème mécanique non linéaire duquel la méthode des éléments finis permet le traitement. Cette

méthode repose sur une discrétisation spatio-temporelle et la résolution des équations d'équilibre (thermique, mécanique) en des points privilégiés de l'espace.

Les équations d'équilibre sont approximées par un développement au premier ordre ou formulation variationnelle dite « faible ».

II.1. Problème thermique

La formulation du problème thermique se fait selon une approche de Galerkin :

$$\int_V \bar{T}^T r C_{pv} \dot{T} dV - 0 - \int_V \Delta \bar{T}^T l \Delta T dV + \int_{S_f} \bar{T}^T \bar{q} dS = 0 \quad (52.)$$

avec $\bar{T}$ une température virtuelle vérifiant les conditions limites thermiques sur la surface S_f , le terme « 0 » étant la source interne nulle (contribution mécanique).

II.2. Problème mécanique

La formulation Lagrangienne est de la forme :

$$- \int_V \mathbf{s} : \mathbf{dD}^e dV + \int_V f_d du dV + \int_{S_f} f_s du dS + \int_{S_c} f_c du dS - \int_V r \ddot{u} du dV = 0 \quad (53.)$$

avec dD^e : taux de déformations virtuelles ; du : champ de vitesses virtuelles ; l'indice f : frontière et c : contact (entre éléments).

Le système d'équations est discrétisé en éléments finis, et la résolution se fait suivant un algorithme incrémental implicite de Newton-Raphson.

III. Implantation numérique sous ABAQUS®/Standard

III.1. Problème thermique

Le problème thermique est régi par :

$$\frac{\partial(r C_{p,app} T)}{\partial t} = \nabla(l \nabla T) \quad (54.)$$

La condition de Neumann et la condition initiale sont les suivantes :

$$- l \nabla T = K(T - T_p) \quad (55.)$$

$$T = T_0 \quad (56.)$$

Avec T_p la température de plaque et T_0 la température initiale de l'échantillon. Dans cette étude, on supposera le coefficient de transfert (K) infini, égalisant la température de surface et la température de plaque. La condition aux limites pour la surface inférieure ($T=T_p$) est implémentée sous ABAQUS® à l'aide de la subroutine UTRS ($T_p=f(t)$). L'isolation des autres surfaces des structures est implémentée par défaut dans le logiciel.

III.2. Problème mécanique

L'équation d'équilibre d'un problème quasi statique linéaire est :

$$\text{div } \mathbf{s} + \mathbf{f}_d = 0 \quad (57.)$$

On suppose dans cette étude que les composantes du tenseur de déformation résultent de la somme d'un tenseur de déformation mécanique $\mathbf{e}^{(m)}$ et d'un tenseur de déformation de température $\mathbf{e}^{(T)}$.

$$\mathbf{e} = \mathbf{e}^{(m)} + \mathbf{e}^{(T)} \quad (58.)$$

Le tenseur de déformation thermique est donné par :

$$\mathbf{e}^{(T)} = \mathbf{1} \int_{T_R}^T \alpha dT \quad (59.)$$

avec $\alpha(T)$ le coefficient de dilatation thermique.

Pour un problème isotrope élastique linéaire le tenseur de contrainte est de la forme :

$$\mathbf{s} = \frac{E}{1+n} \left(\mathbf{e} + \frac{n}{1-2n} \text{Tr}(\mathbf{e}) \mathbf{1} \right) \quad (60.)$$

d'où on obtient alors le tenseur des petites déformations de la forme :

$$\mathbf{e}^{(e)} = \frac{1+n}{E} \mathbf{s} - \frac{n}{E} \text{Tr}(\mathbf{s}) \mathbf{1} \quad (61.)$$

Pour un matériau viscoélastique, on utilise une loi de comportement du type :

$$\mathbf{s} = L \otimes \frac{D(\text{Tr}(\mathbf{e}^{(v)}))}{Dt} + 2G \otimes \frac{D\mathbf{e}^{(v)}}{Dt} \quad (62.)$$

A l'instant initiale, la structure n'est soumise à aucune force extérieure autre que la gravité. Concernant l'interface inférieure (cas A et B), on impose un encastrement. Ainsi aucune rotation et aucun mouvement n'est possible.

Pour les structures bicouches (cas B1 et B2), le contact est parfait. L'implémentation est effectuée en choisissant une surface maître et une surface esclave. Ces deux surface sont alors « collées » (« tie ») pour implémenter un contact parfait (i.e. sans frottement, glissement ...).

IV. Élément de validation

Les différences entre la prédiction numérique et les observations expérimentales peuvent avoir diverses origines. Elles sont attribuées aux étapes de recensement des phénomènes activés au sein du procédé, à la modélisation de ces phénomènes, ou encore aux imprécisions des mesures et/ou des méthodes de calage.

IV.1. Influence des données d'entrées de la loi de comportement

Parmi tous les effets induits par ces causes, l'influence des données d'entrées de la loi de comportement est analysée dans le chapitre 5. L'objectif de cette étude est de pouvoir identifier l'effet des incertitudes de mesure liées à la pratique de l'acquisition expérimentale. Cette étude est menée pour la géométrie de plaque simple et à une seule sollicitation thermique car il s'agit seulement de traiter la sensibilité aux paramètres (coefficient de Poisson et module d'Young) de la loi de comportement. Afin d'observer cette sensibilité, il a été décidé de les modifier autour d'un cas de référence. Les écarts appliqués à chaque paramètre sont de l'ordre de grandeur des incertitudes de mesures couramment estimées par les expérimentateurs.

IV.2. Validation des champs de températures

Un modèle de transfert de chaleur a été développé sous MATLAB[®]. Ce modèle a pour objectif principal de valider les valeurs de température obtenues avec le module thermique du code utilisé pour la partie mécanique de l'étude (ABAQUS[®]). Le cas de calcul utilisé pour ces validations est celui de la congélation d'une plaque de Tylose[®] d'épaisseur 5cm (Figure 25). La plaque de surface 10x10cm est isolée thermiquement sur ses faces périphériques, si bien que la plaque sera supposée de grandes dimensions longitudinales et le problème thermique monodimensionnel (Figure 26).

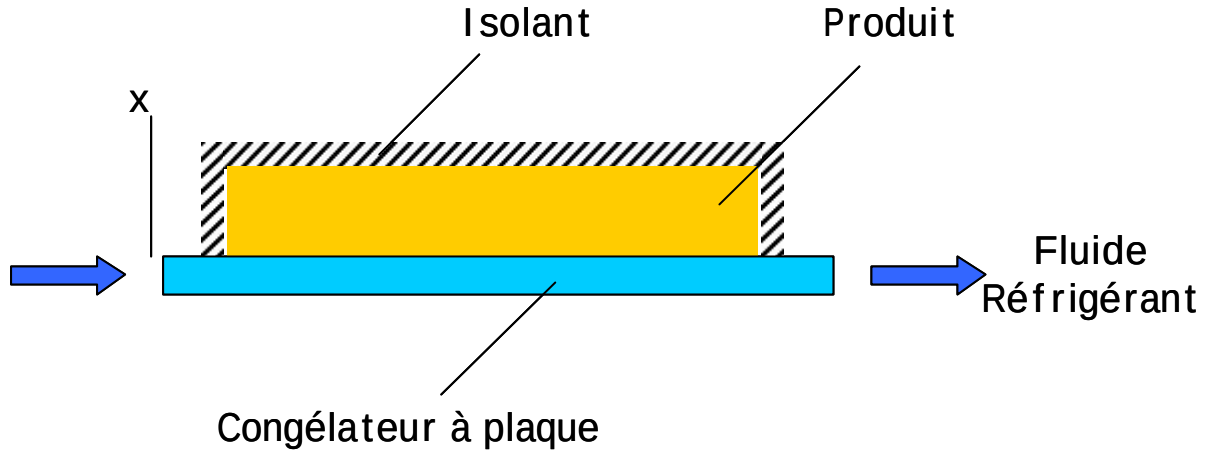


Figure 25. Procédé de congélation monodimensionnelle par plaque d'un échantillon

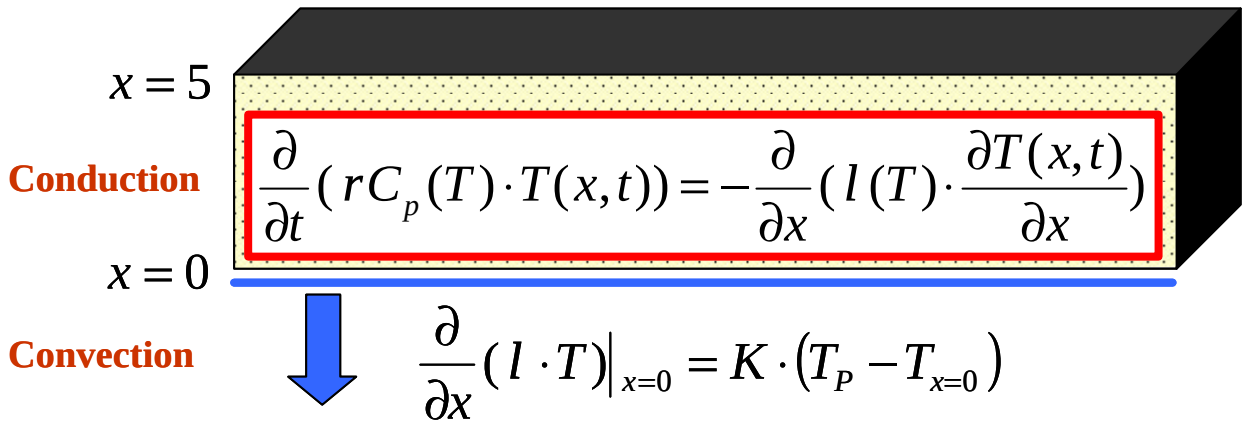


Figure 26. Schéma d'un pain de Tylose® sur une plaque froide et les équations de transfert

Les conditions aux limites sont de type troisième espèce au contact de la plaque (coefficient de transfert K) et de type seconde espèce sur la face supérieure de la plaque (flux nul). Le milieu est discrétisé avec un maillage constitué de nœuds équidistants (pas d'espace dx). L'équation de diffusion est résolue avec la méthode enthalpique ; cette méthode appliquée sur un volume de contrôle centré autour des nœuds du maillage est basée sur les équations présentées dans un chapitre précédent et rappelées ici :

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(? \frac{\partial ?}{\partial x} \right) \quad (63.)$$

$$DH^* = \frac{2Dt}{3(Dx)^2} \left\{ l_{i+1/2}^n \left[(T_{i+1}^{n+1} - T_i^{n+1}) + (T_{i+1}^n - T_i^n) + (T_{i+1}^{n-1} - T_i^{n-1}) \right] - l_{i-1/2}^n \left[(T_i^{n+1} - T_{i-1}^{n+1}) + (T_i^n - T_{i-1}^n) + (T_i^{n-1} - T_{i-1}^{n-1}) \right] \right\} \quad (64.)$$

$$(rCp)_i^* = \frac{\Delta H^*}{T^* - T_i^{n-1}} \quad (65.)$$

$$H_i^{n+1} = H(T_i^n) + (rCp)_i^* (T_i^{n+1} - T_i^{n-1}) \quad (66.)$$

avec les indices i et n : indices d'espace et de temps, respectivement.

La chaleur spécifique Cp, la conductivité λ et la masse volumique ρ sont fonction de la température. De plus la conductivité entre chaque nœud est calculée à l'aide d'une moyenne harmonique :

$$l_{ha,i\pm 1/2} = \left[\frac{2l(T_i)l(T_{i\pm 1})}{l(T_i) + l(T_{i\pm 1})} \right] \quad (67.)$$

La température de plaque (T_p) est fonction du temps, et est introduite dans le modèle comme une donnée expérimentale. Ce modèle ne prend pas en compte la dilatation ($\alpha(T)=0$)

Afin de mettre au point les différents modèles numériques présentés, il est important de caractériser les propriétés thermiques et mécaniques des produits étudiés. Ces propriétés ont été mesurées expérimentalement et sont présentées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 4 :

PROPRIETES THERMIQUES ET MECANIQUES

DES MATERIAUX D'ETUDE

Ce chapitre présente les différents résultats expérimentaux relatifs aux propriétés thermiques et mécaniques des matériaux d'étude. Les propriétés thermiques ont été déterminées expérimentalement en fonction de la température pour un échantillon de Tylose® et un échantillon de chocolat. Les propriétés mécaniques de la Tylose®, de la pomme de terre et du chocolat ont été mesurées en fonction de la température lors d'un abaissement de température. La pomme de terre a été utilisée comme référence, des valeurs de propriétés mécaniques existant dans la littérature Shi *et al.* (1998a).

I. Propriétés thermiques

La connaissance précise des propriétés thermiques en fonction de la température est nécessaire à la modélisation. Les principales grandeurs nécessaires sont la chaleur spécifique, l'enthalpie et la conductivité thermique (la variation de la masse volumique en fonction de la température sera modélisée par l'équation 22 présentée dans le chapitre 1) ; les résultats obtenus sont présentés dans la suite.

I.1. Teneur en eau et point de congélation commençante

Le chocolat ne présente pas de point de congélation puisqu'il ne contient pratiquement pas d'eau. Les principales propriétés physiques (teneur en eau et température de congélation commençante) sont rappelées dans la table ci dessous.

	Humidité* (% _{base humide})	T _{cc} (°C)
Pomme de terre	81,0 +/- 1,0	-1,1 +/- 0,1
Chocolat	Traces	Indéfinie
Tylose®	7,8 +/- 0,9	-1,0 +/- 0,1

Tableau 5. Certaines propriétés des produits testés (T_{cc} = température de congélation commençante)

I.2. Chaleur spécifique apparente

La notion de chaleur spécifique apparente a été introduite dans la partie bibliographie. Cette grandeur prend en compte la chaleur sensible et la chaleur latente. La mesure de la chaleur

spécifique apparente est réalisée par calorimétrie (voir matériels et méthodes). La Figure 27 et la Figure 28 montrent l'évolution de la chaleur spécifique apparente et de l'enthalpie de la Tylose® en fonction de la température. La fonction de chaleur spécifique est issue d'un enregistrement de calorimétrie (DSC92, Setaram, Caluire, France) avec une vitesse de balayage de 2°C/min. On observe que le pic de fusion se termine au delà de la température de congélation commençante. Ce phénomène est classique et est d'autant plus marqué que la masse de l'échantillon et que la vitesse de balayage sont élevées. La fonction enthalpie est obtenue en intégrant la fonction chaleur spécifique par rapport à la température. Il est cependant nécessaire de recaler le pic en température.

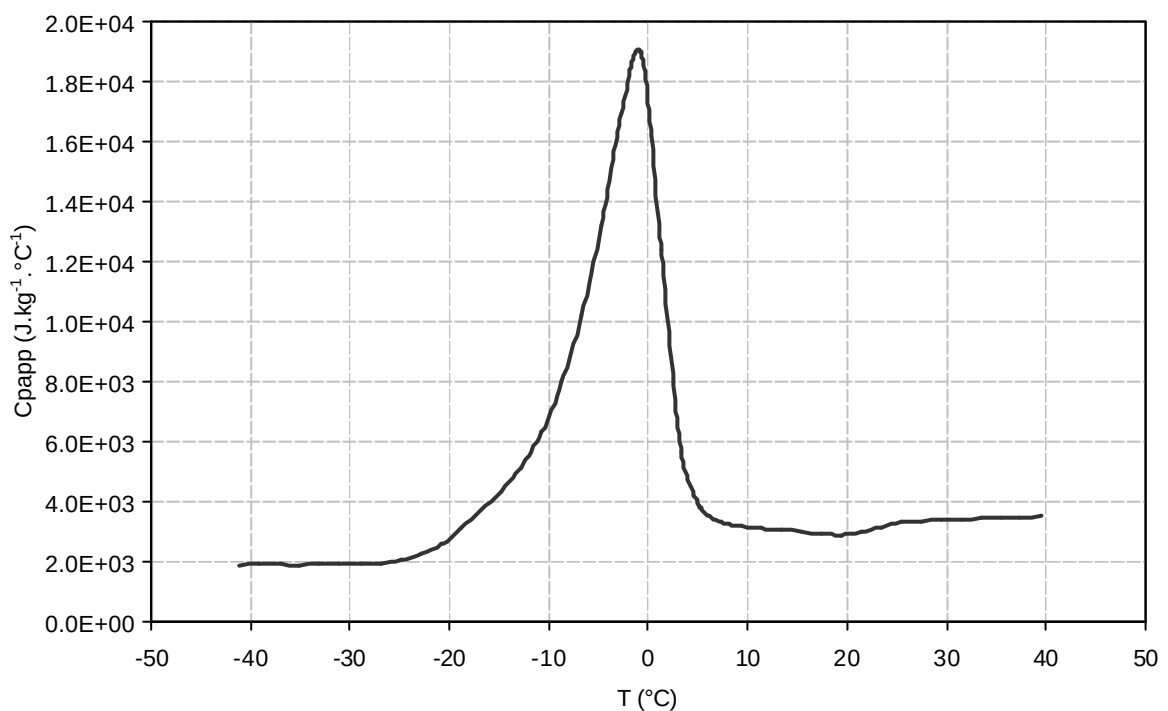


Figure 27. Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température un échantillon de Tylose®. Ce tracé est issu d'un enregistrement de calorimétrie avec une vitesse de balayage de 2°C/min (DSC92, Setaram, Caluire, France)

La chaleur spécifique apparente prend pour valeur $C_{p_f} = 1912 \pm 10 \text{ J.Kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ et $C_{p_u} \sim 3809 \pm 50 \text{ J.Kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ pour un produit congelé et non congelé respectivement. Pham (1996) trouve des valeurs de l'ordre de 1905 et 3809 J/Kg°C respectivement pour le C_{p_f} et le C_{p_u} . Nos valeurs semblent donc en accord avec la littérature.

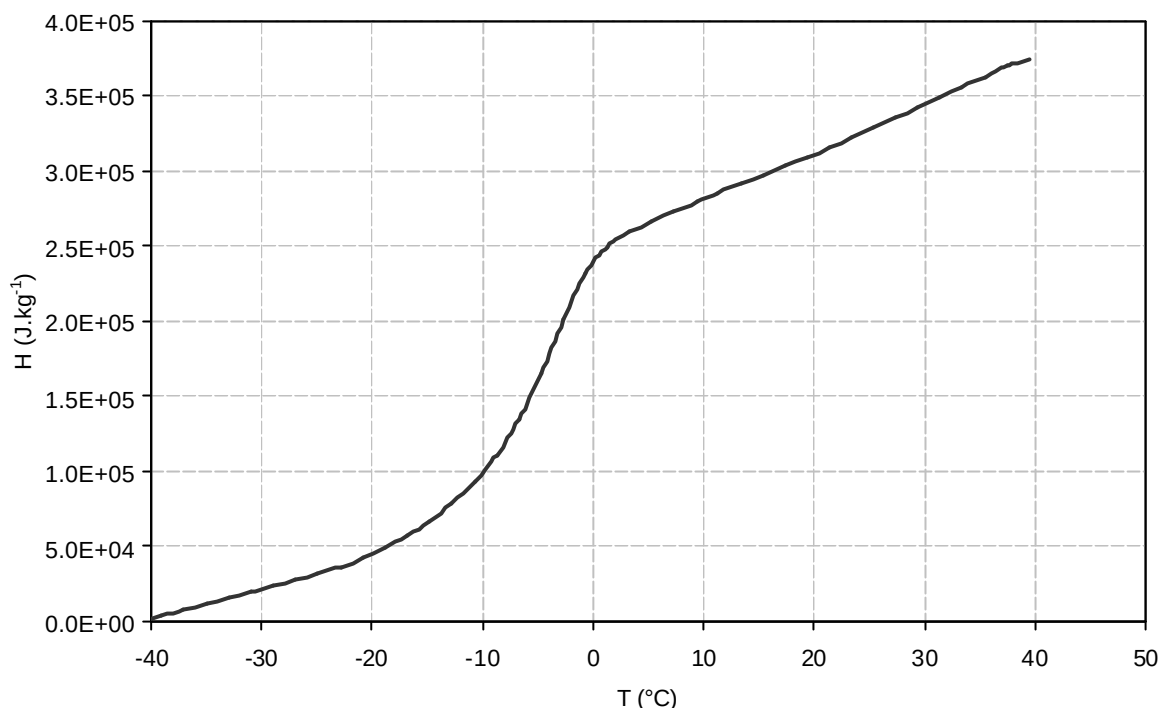


Figure 28. Evolution de l'enthalpie en fonction de la température un échantillon de Tylose[®]. Cette fonction est obtenue en intégrant la fonction chaleur spécifique apparente

L'intégration du pic de la fonction chaleur spécifique apparente en fonction de la température donne une quantité de chaleur qui rapportée à la masse de l'échantillon représente la chaleur de changement d'état eau-glace. En divisant cette valeur par la chaleur latente de changement d'état eau-glace ($333,6 \text{ kJ.kg}^{-1}$), on obtient la fraction d'eau congelable exprimée en masse d'eau congelable par unité de masse de produit. Connaissant la fraction totale d'eau, on peut alors remonter au pourcentage d'eau liée. Cette valeur est pour la Tylose[®] de 3,1%.

La Figure 29 et la Figure 30 montrent l'évolution de la chaleur spécifique apparente et de l'enthalpie d'un échantillon de chocolat en fonction de la température. On observe une évolution du signal calorimétrique sur la fonction chaleur spécifique apparente. Le pic endothermique autour de 10°C correspond à la fusion des cristaux α (forme II). Les derniers pics apparaissant à des températures supérieures à 25°C correspondent à la forme IV (Loisel *et al.* (1998)).

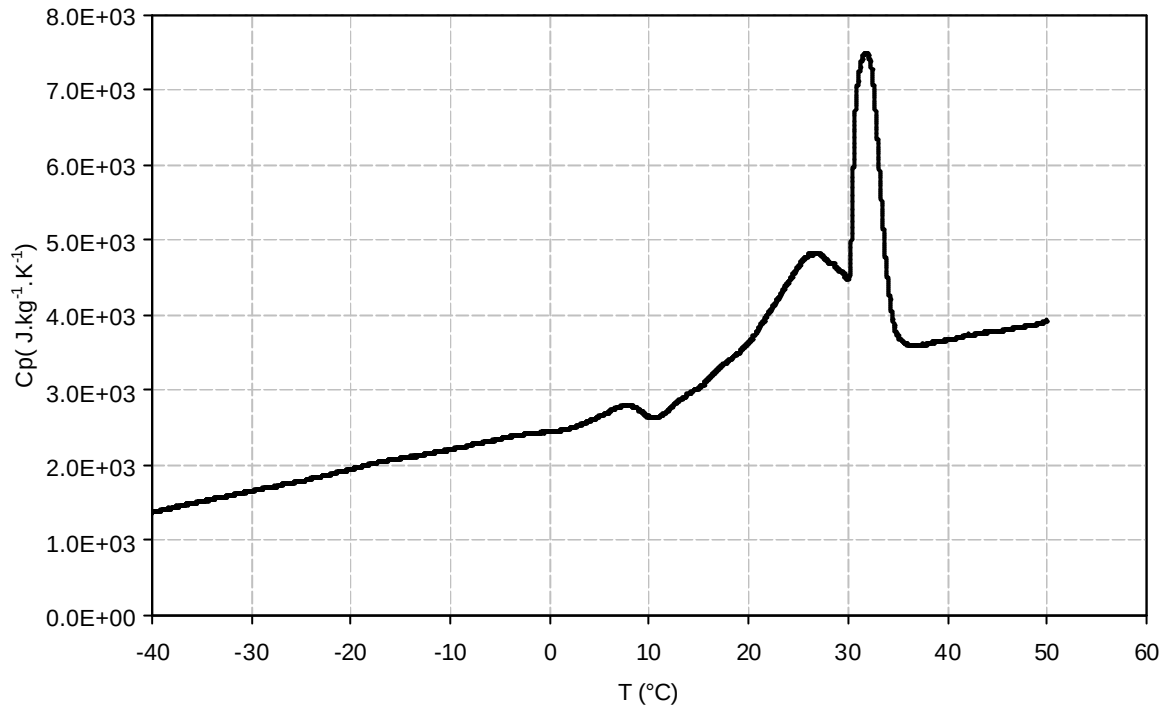


Figure 29. Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température d'un échantillon de chocolat (valeur obtenue par DSC)

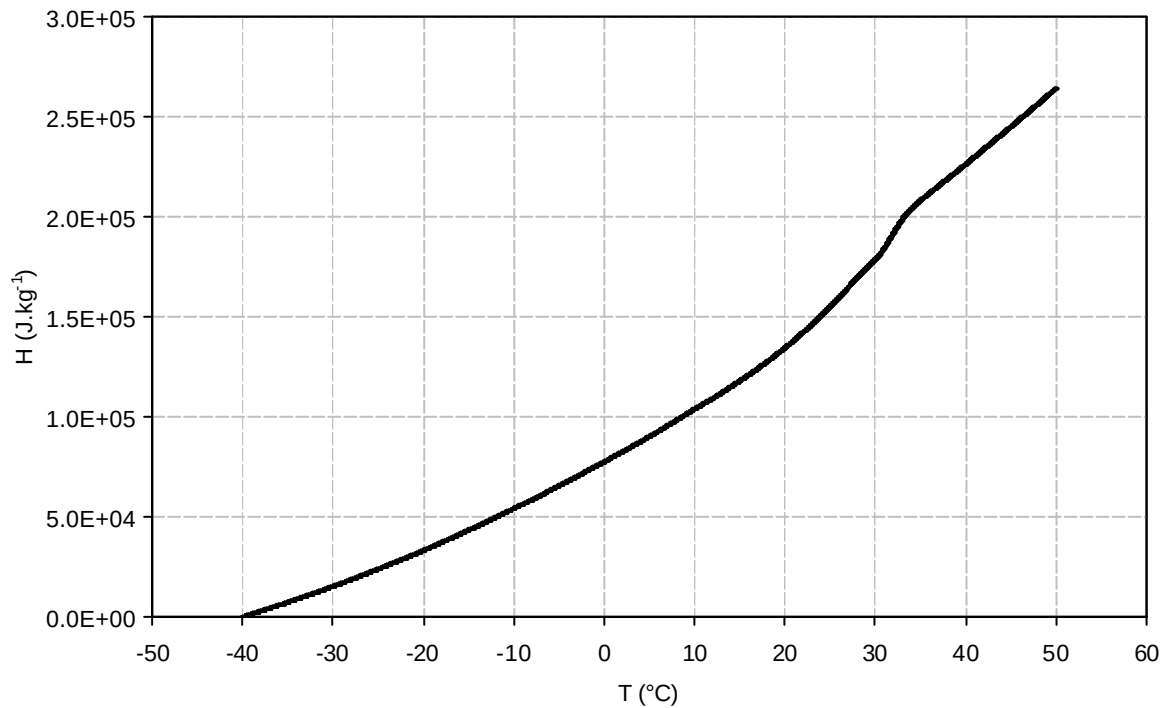


Figure 30. Evolution de l'enthalpie en fonction d'un échantillon de chocolat

I.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique a été mesurée par la méthode du fil chaud en régime transitoire (voir matériels et méthodes). Les mesures sont réalisées à l'état totalement congelé et à l'état non congelé. Les valeurs obtenues sont pour un échantillon de Tylose[®] non congelé (température 0,2°C) $\lambda_{u}^{tyl} = 0,49 \pm 0,01 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et pour un échantillon de Tylose[®] congelé (température -18°C) $\lambda_{f}^{tyl} = 1,19 \pm 0,02 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. Ces valeurs expérimentales sont proches de celles de Pham *et al.* (1990) dont les valeurs sont de 0,49 et de 1,54 pour respectivement λ_{u}^{tyl} et λ_{f}^{tyl} .

La méthode utilisée ne permet pas de mesurer la conductivité thermique lors de changement de phase (cristallisation de l'eau) c'est-à-dire schématiquement pour des températures comprises entre la température de congélation commençante et dix degrés Celsius sous cette température. Par la suite, nous avons considéré que pour des températures supérieures à la température de congélation commençante, la conductivité thermique était constante et égale à $0,49 \pm 0,01 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. En dessous de cette température, l'équation proposée par Schwartzberg (Lind (1991)) a été utilisée :

$$l(T) = l_f + (l_u - l_f) \frac{q_0 - q_{cc}}{q_0 - q} \quad (68.)$$

où λ_u et λ_f sont respectivement la conductivité thermique de l'échantillon non congelé et congelé (respectivement 0,38 et 0,70 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), θ_0 , θ_{cc} et θ étant respectivement la température de congélation de l'eau pure (273,15 K), la température de congélation commençante (K) et la température de l'échantillon pour la mesure (K). Le tracé de la fonction conductivité thermique en fonction de la température obtenu avec ce modèle est représenté sur la Figure 31.

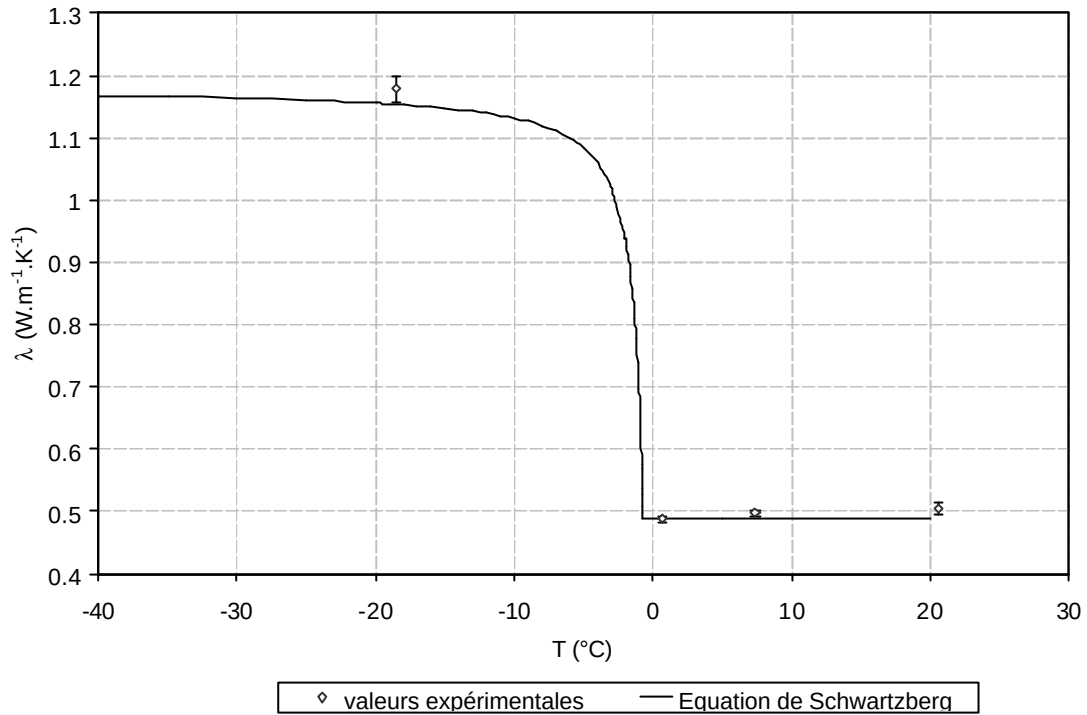


Figure 31. Evolution de la conductivité thermique de la Tylose® en fonction de la température.

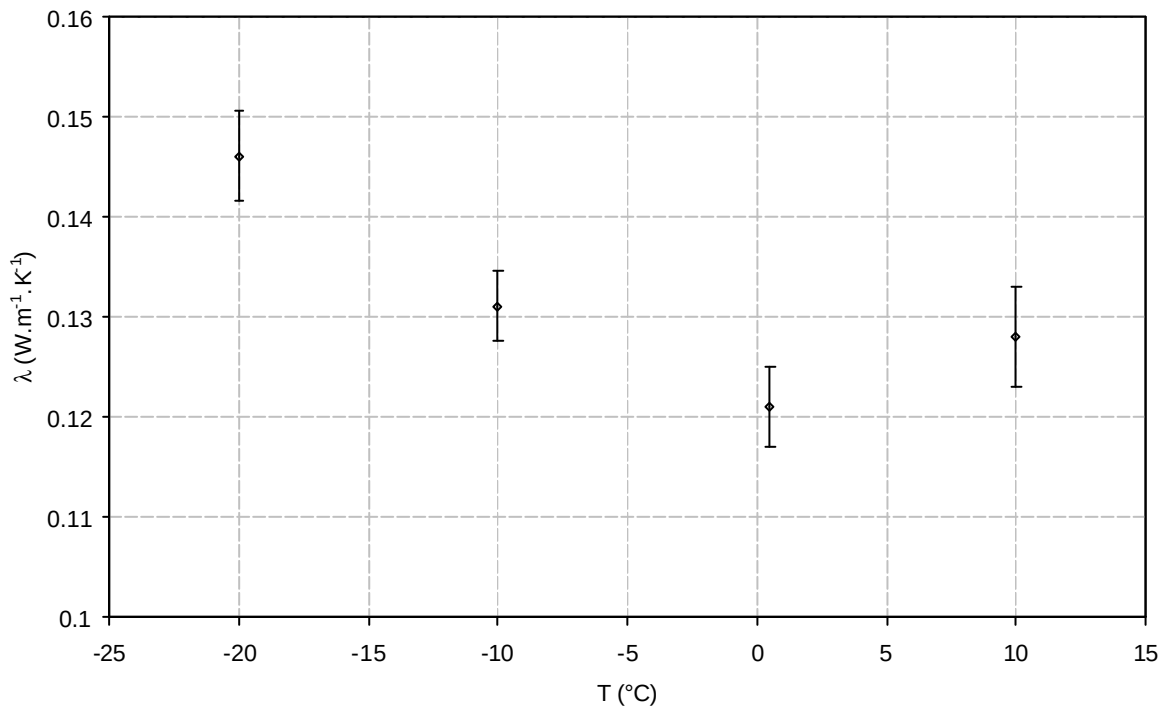


Figure 32. Evolution de la conductivité thermique du chocolat en fonction de la température

La conductivité thermique du chocolat a été également mesurée par la méthode du fil chaud. La Figure 32 montre que la température a peu d'influence sur la valeur de la conductivité thermique pour un échantillon de chocolat. Dans la suite de notre étude, nous prendrons pour la conductivité λ^{choc} une valeur constante indépendante de la température de $0,131 \pm 0,004 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. On peut constater que cette valeur est proche de la valeur trouvée par Heldman *et al.* (1992) de $0,197 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour du beurre.

La pomme de terre n'a pas été utilisée pour la partie de modélisation des phénomènes thermiques. Ces propriétés n'ont donc pas été évaluées. Toutefois sa composition étant proche de celle de la Tylose[®], leurs propriétés thermiques sont similaires (Comini *et al.* (1974) ; Mott (1964)).

II. Propriétés mécaniques

II.1. Texturomètre

II.1.1. Tests de traction simple- influence de la température

II.1.1.a. Coefficient de Poisson

Afin de valider le protocole de mesure du coefficient de Poisson et particulièrement l'utilisation de la caméra et du logiciel de traitement d'images, des mesures ont été effectuées sur la pomme de terre dans un état non congelé à 0°C et à un état congelé à -10°C et comparées à ceux de Shi *et al.* (1998a). Le Tableau 6 montre un accord convenable entre nos mesures et les valeurs de la littérature.

v		
T ($^{\circ}\text{C}$)	0°C	-10°C
Résultats de Shi *	0,49	0,33
Nos résultats	$0,43 \pm 0,06$	$0,38 \pm 0,06$

Tableau 6. Influence de la température sur le coefficient de Poisson pour un échantillon de pomme de terre. * Shi *et al.* (1998a)

T (°C)	+9°C	-10°C
ν	$0,40 \pm 0,06$	$0,39 \pm 0,06$

Tableau 7. Influence de la température sur le coefficient de Poisson pour un échantillon de chocolat

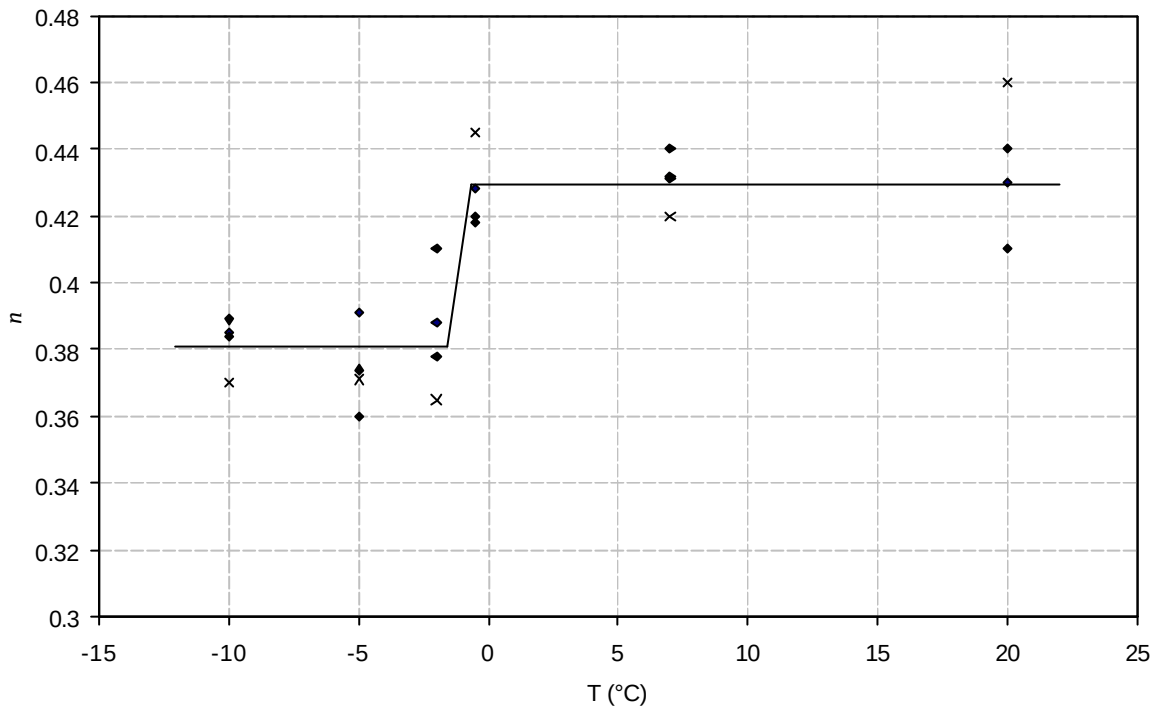


Figure 33. Influence de la température sur le coefficient de Poisson pour un échantillon de Tylose® (valeurs expérimentales)

Pour le chocolat (Tableau 7) et la Tylose® (Figure 33), on considère le coefficient de Poisson constant pour les températures négatives et pour les températures positives.

La décroissance du coefficient de Poisson avec la baisse de température, est causée par la formation de la glace au sein du produit. En effet le coefficient de Poisson d'un cristal de glace est dépendant de la température. De plus les valeurs obtenues permettent de calculer le module « vrai » d'Young comme nous l'avons vu dans le chapitre 1.

II.1.1.b. Influence de l'état du matériau sur les tests de traction

Les résultats d'un test de traction pour un échantillon congelé et non congelé de Tylose® (Figure 34) montrent un comportement différent en fonction de la température. Le test présenté a été réalisé avec une vitesse de déformation de 5 mm.min^{-1} . Pour l'état gel (non

congelé) l'enregistrement montre un comportement typiquement élastique. A l'état congelé (à -10°C , environ 95% de l'eau congelable est congelée), l'enregistrement force-déformation présente un point caractéristique à environ 0,5% de déformation. Pour de la glace polycristalline, une caractéristique similaire apparaît à des déformations comprises entre 0,6 % et 1% (Mellor (1980)). Ce point est le début de la fracture interne. Après 5% de déformation, le comportement de la Tylose[®], comme celui du chocolat, correspond à un déformation à force quasi constante. Le matériau à l'état congelé peut être comparé à un matériaux composite contenant une matrice continue (phase solide, macromolécules, phase aqueuse résiduelle non congelée et à faible teneur en eau ...) dans laquelle est incrustée une multitude de cristaux de glace plus ou moins liés entre eux. Dans notre cas, on pourrait expliquer ce comportement par un réarrangement des cristaux de glace ou par un glissement – redéploiement des chaînes de méthycellulose.

La rupture apparaît aux alentours de 10% pour un échantillon de Tylose[®] non congelé et aux environs de 20% pour un échantillon congelé.

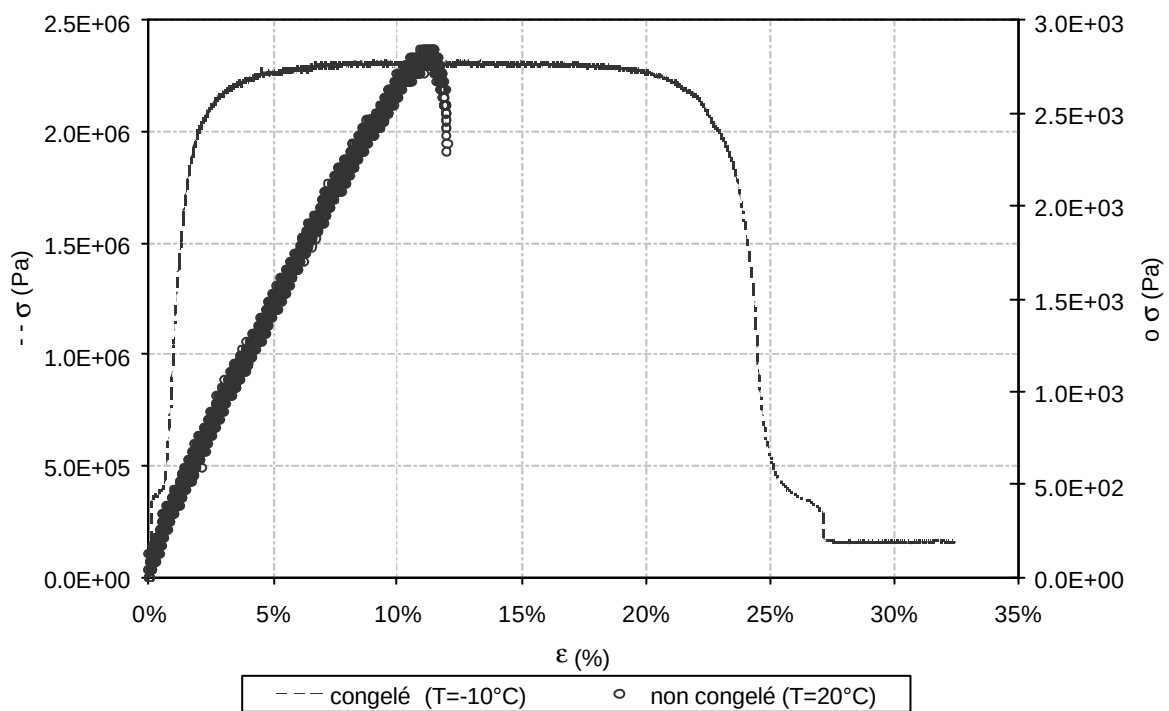


Figure 34. Enregistrements force-déformation de tests de traction réalisés sur un échantillon de Tylose[®] à l'état congelé et non congelé.

Les résultats obtenus pour le chocolat sont présentés sur la Figure 35 . Le diagramme débute par une droite dont la pente correspond au module d'élasticité. Par la suite, la pente de la courbe diminue avec l'accroissement de la déformation jusqu'à devenir nulle. A partir de ce

point, des grandes élongations apparaissent sans une augmentation notable de la contrainte. Dans cette région, le matériau est parfaitement plastique ; on peut supposer que les molécules de triglycérides se réarrangent et glissent entre elles. Ainsi il y a élongation de ces chaînes moléculaires jusqu'à ce qu'elles soient parallèles entre elles.

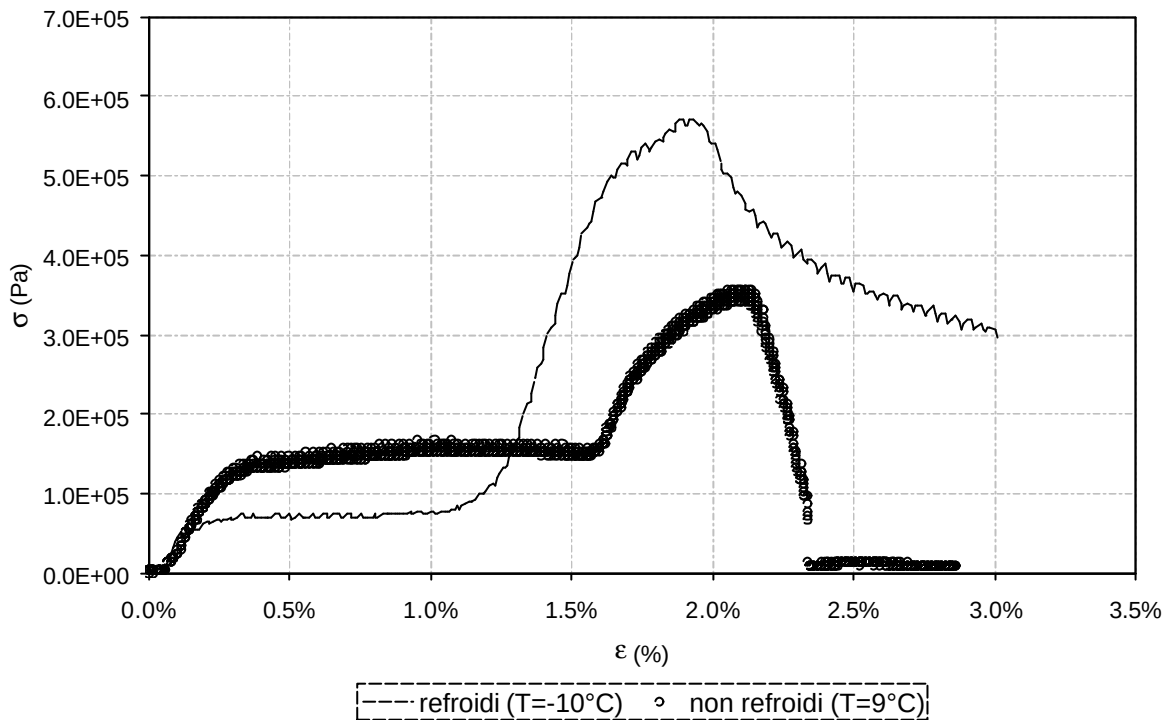


Figure 35. Résultat d'un échantillon de chocolat soumis à une traction, pour un état refroidi et un état non refroidi

Si l'on augmente la déformation, la force augmente. Durant cette transition, il y a un changement de structure qui se produit au sein du produit (une rigidification), engendrant une augmentation de la résistance du matériau pour de fortes déformations. Dans cette région, l'accroissement de l'élongation conduit à une augmentation de la force jusqu'à la rupture. La rupture apparaît à environ 2% de déformation indépendamment de la température. Ce comportement est typique de certains polymères (Ferry (1980)) pour de grandes déformations et s'explique par leurs grandes chaînes polymériques.

La Figure 36 montre un enregistrement force-déformation obtenu lors de la traction d'un échantillon congelé et non congelé de pomme de terre.

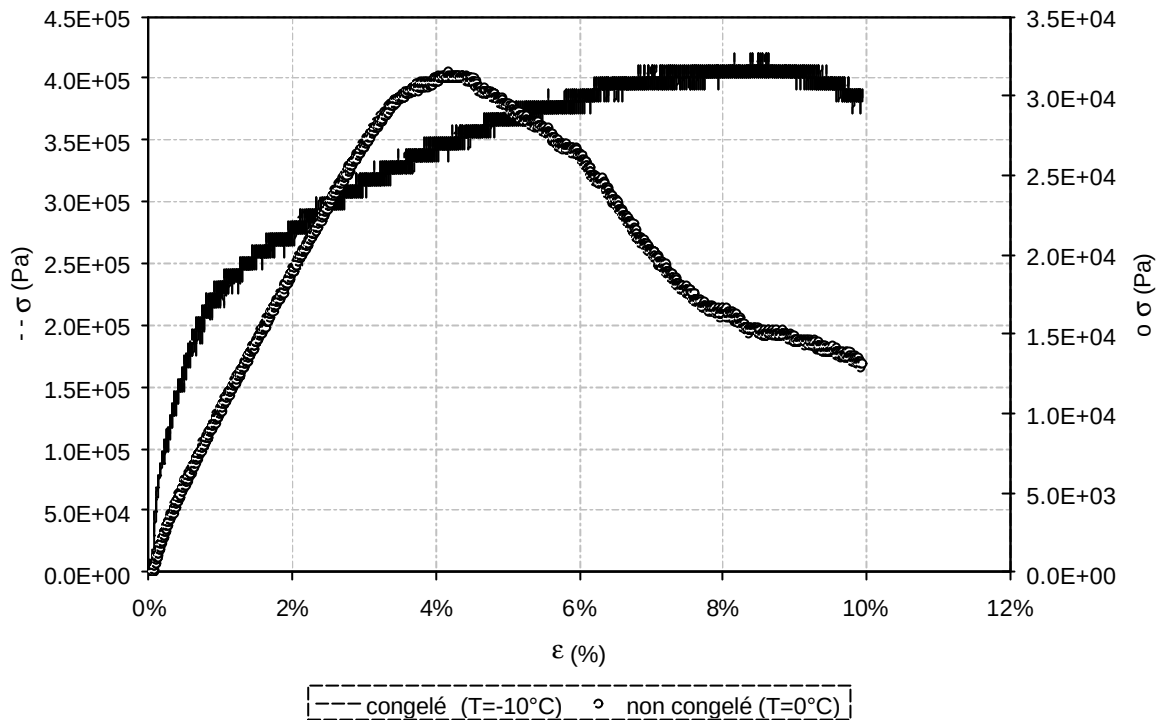


Figure 36. Enregistrement force-déformation d'un échantillon de pomme de terre soumis à une traction, à l'état congelé et non congelé

Lors de tests mécaniques similaires, Shi *et al.* (1998a) ont également montré que les propriétés mécaniques variaient fortement en fonction de la température. On constate que l'état (congelé ou non) affecte le comportement mécanique du matériau. Un comportement ductile est observé à température négative (congelé) alors qu'un comportement fragile est observé à l'état non congelé. Ainsi, la fracture lors du test, apparaît à environ 10% de déformation pour un état congelé et à environ 4% pour l'échantillon décongelé. Ces valeurs sont en bon accord avec celles trouvées par Shi *et al.* (1998a).

II.1.1.c. Module d'Young

Le module d'Young a été obtenu à partir de la phase initiale des tests de traction. Pour la pomme de terre, le Tableau 8 montre une bonne adéquation entre nos valeurs et celles de Shi *et al.* (1998a) aussi bien à l'état congelé qu'à l'état non congelé. Ceci permet de valider notre protocole expérimental.

	E_u (MPa)	E_f (MPa)
T (°C)	0°C	-10°C
Résultats de Shi*	1	100
Etude actuelle	$1,1 \pm 0,4$	84 ± 14

Tableau 8. Valeurs du module d'Young à l'état non congelé (E_u) et à l'état congelé (E_f). Comparaison entre notre étude et l'étude de Shi (*Shi et al. (1998a)) pour un échantillon de pomme de terre à deux températures

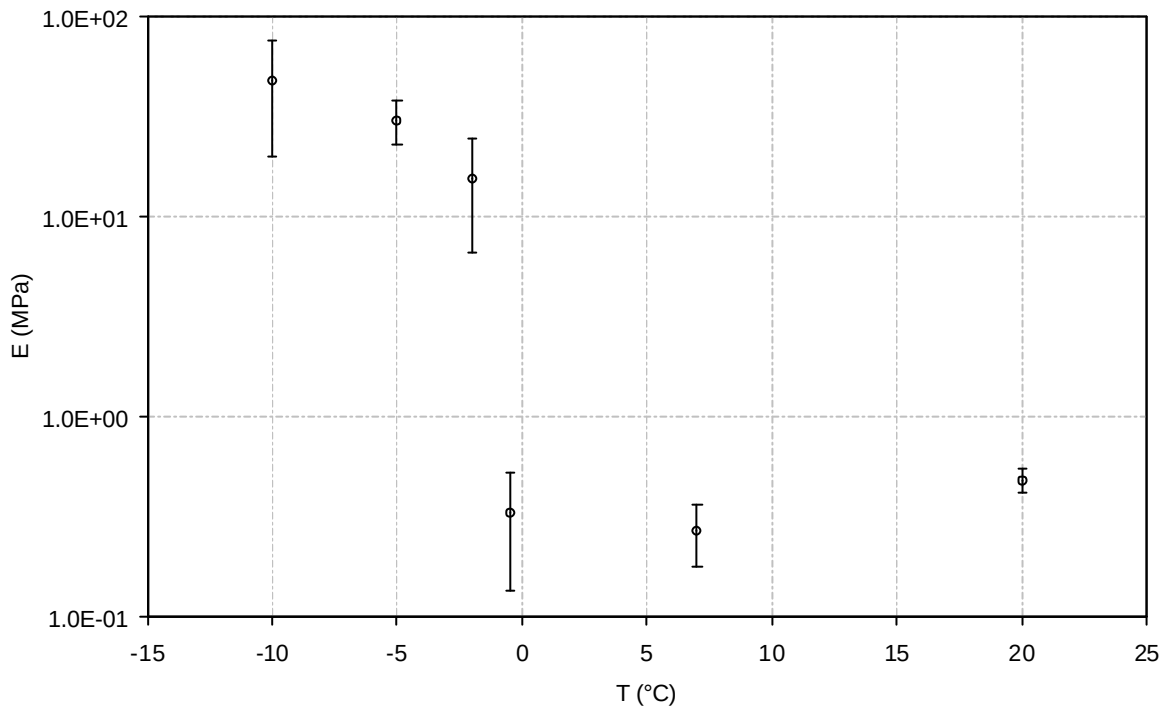


Figure 37. : Module d'Young apparent pour un échantillon de Tylose® en fonction de la température

La Figure 37 montre l'évolution du module d'Young apparent en fonction de la température obtenue à partir de mesure en traction uni-axiale d'un échantillon de Tylose®. Le module d'Young est quasi constant à $2 \cdot 10^{-1}$ MPa jusqu'au point de congélation commençante. Dès que la congélation débute, le module d'Young de l'échantillon partiellement congelé augmente (T_{cc}) rapidement jusqu'à une température de -7°C à $4,7 \cdot 10^1$ MPa. A cette température, environ 70% de l'eau est transformée en cristaux de glace.

Comme pour les propriétés thermiques, le module d'Young de la Tylose® et de la pomme de terre en fonction de la température sont proches.

Le Tableau 9 montre les résultats obtenus pour le chocolat. La température a peu d'influence sur le module de rigidité. En effet, au sein du chocolat il n'y a pas de changement de phase lors d'un abaissement de température. La température n'agit que légèrement sur la structure du chocolat comme l'ont montré les valeurs de DSC.

$T (^{\circ}\text{C})$	$E (\text{MPa})$
-10	72 ± 30
+9	49 ± 14

Tableau 9. Module d'Young (E) pour un échantillon de chocolat à deux températures

II.1.1.d. Test de relaxation

Les tests de relaxation décrits dans le chapitre matériels et méthodes consistent à imposer une déformation rapide et à suivre l'évolution de la force en fonction du temps lors de la phase de relaxation sous contrainte. Des essais avec de la pomme de terre ont été effectués afin de valider notre protocole de mesure par rapport aux données de la littérature.

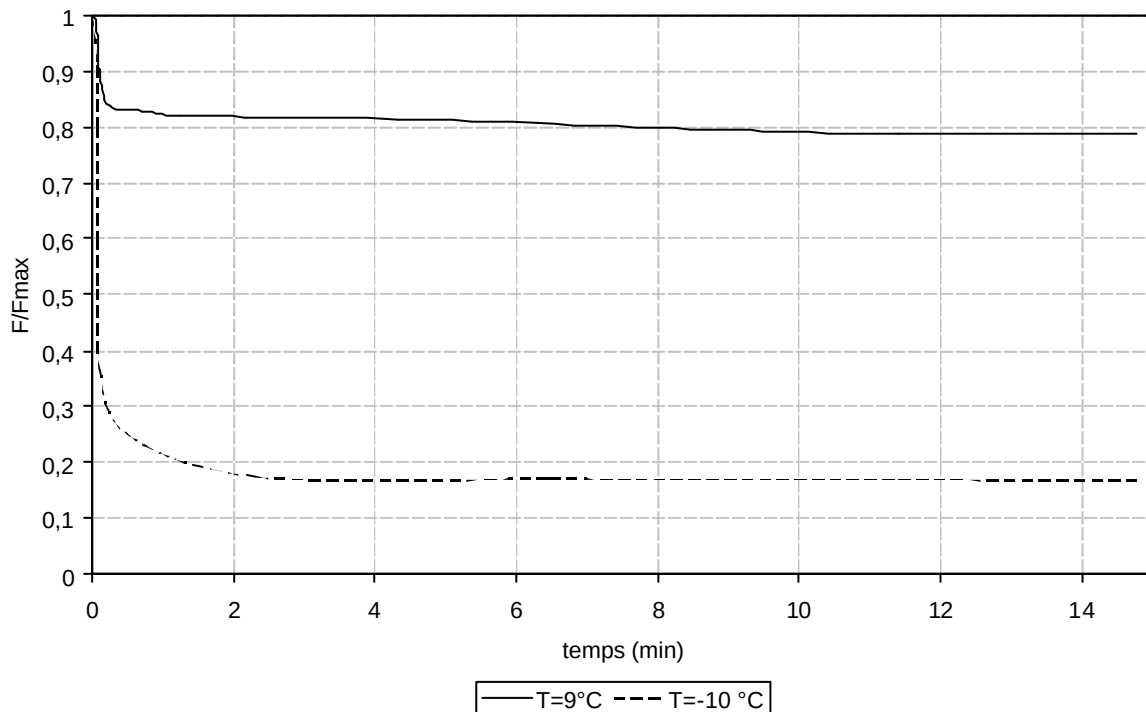


Figure 38. Valeurs de relaxation normalisées à différentes températures pour un échantillon de pomme de terre

Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que ceux de Shi *et al.* (1998a). Cependant, notre montage expérimental ne nous a pas permis d'explorer des températures plus basses que -10°C .

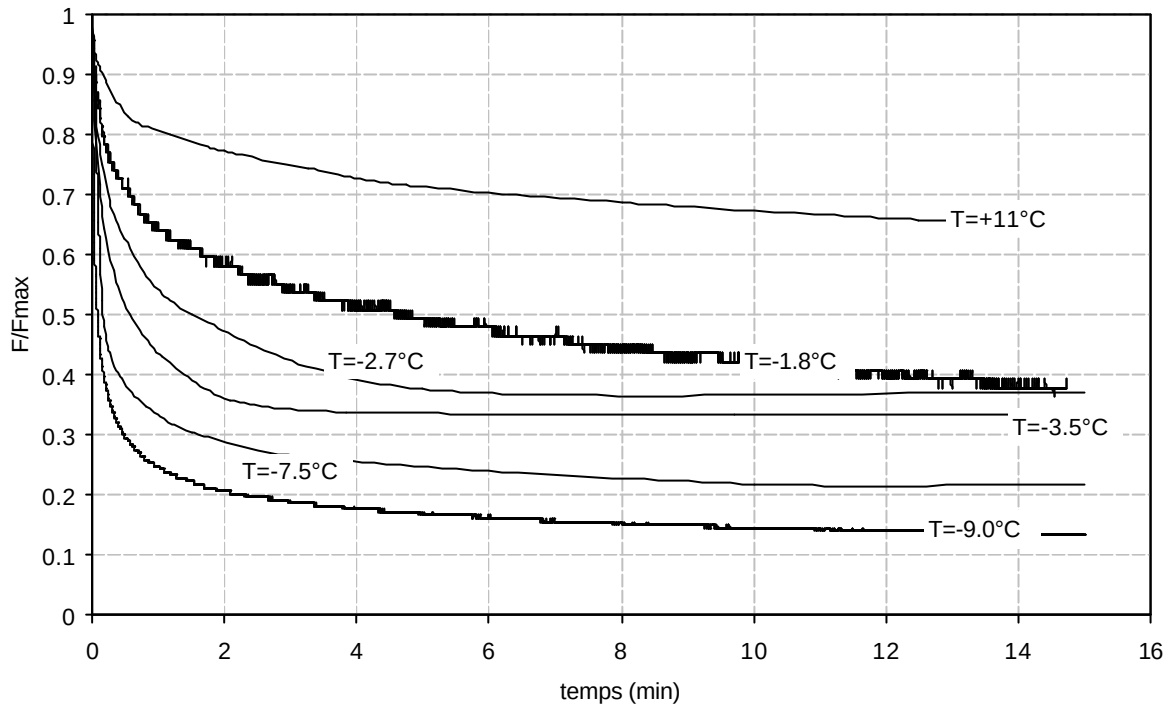


Figure 39. Valeurs de relaxation normalisées en fonction de la température pour un échantillon de Tylose®

La Figure 39 donne la force normalisée en fonction du temps pour différentes valeurs comprises entre 11°C et -9°C pour un échantillon de Tylose®. On constate que le phénomène de relaxation s'accroît en fonction de la diminution de la température. Les résultats présentés sont donnés pour un temps maximal de l'ordre de 15min, mais les essais effectués sur des temps plus longs (45min) donnent des résultats similaires.

Afin d'expliquer ce changement de comportement en relaxation, il est important de noter qu'à -9°C , la majorité de la transition de phase a eu lieu et qu'environ 90% de l'eau congelable s'est transformée en glace au sein de l'échantillon de Tylose®. Ainsi, Mellor *et al.* (1982) ont montré une relaxation très rapide d'un cristal de glace à -5°C . Cette relaxation rapide de l'échantillon est donc dominée par la relaxation de la glace qui se forme lors du changement de phase. Globalement, on voit que le matériau qui a un comportement majoritairement élastique avant congélation évolue vers un comportement principalement visqueux à température de cristallisation maximale.

Comme nous l'avons dans le chapitre 1, pour tenir compte de l'effet temps et température, on utilise le principe de correspondance temps-température.

Notre dispositif expérimental ne nous permettant pas de descendre sous des températures inférieures à -10°C, et nos résultats jusqu'à cette limite thermique étant proches de ceux de Shi *et al.* (1998a), nous utiliserons par la suite leurs résultats pour prendre en compte l'effet du temps et de la température sur les propriétés mécaniques.

Le module d'Young adimensionnel $E(t)/E(0)$ est obtenu par le meilleur ajustement des données expérimentales de relaxation à la température de référence de -40°C, avec $A_T=1$,

$$\frac{E(t)}{E(0)} = 0.5e^{\frac{-t}{10A_T}} + 0.24e^{\frac{-t}{150A_T}} + 0.175e^{\frac{-t}{3000A_T}} + 0.08e^{\frac{-t}{30000A_T}} \quad (69.)$$

Aux autres températures T , une valeur de A_T est choisie pour donner le meilleur ajustement des données de relaxation mesurée $E/E(0)$ à cette température.

$$A_T = 0.0008(T + 9)^2 + 6\frac{(T + 9)}{(T - 0.8)^2} + 339.6\frac{(T + 9)^4}{(T - 9)^4} + 0.18 \quad (70.)$$

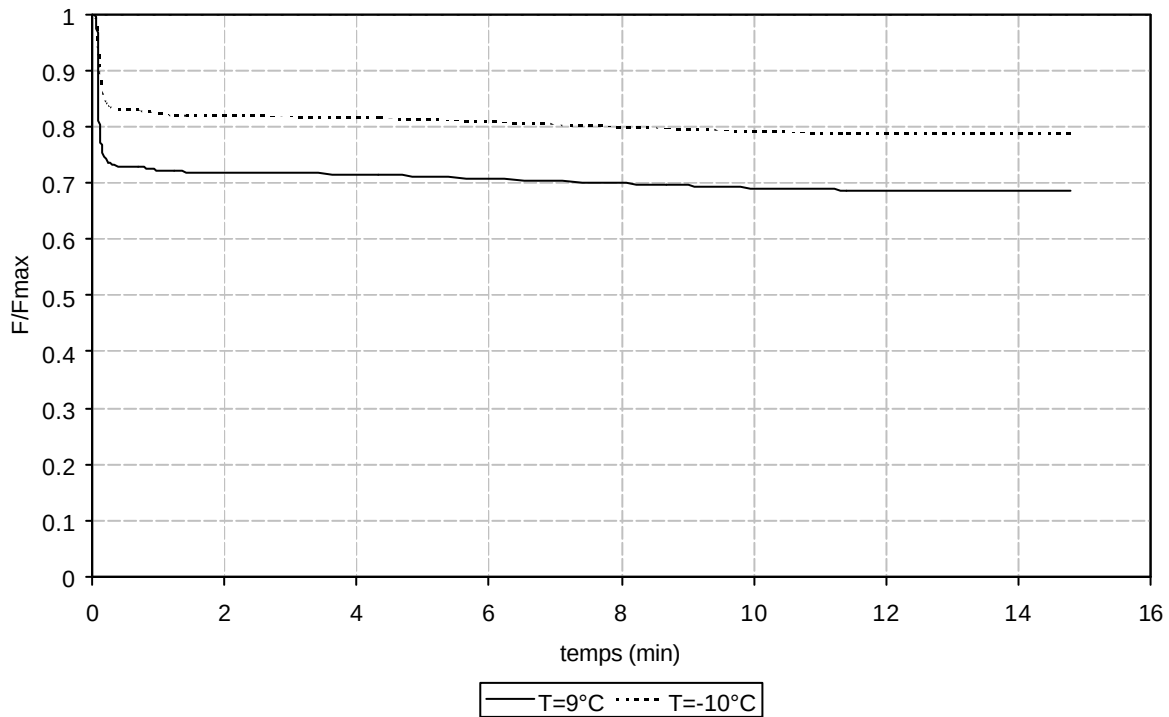


Figure 40. Valeurs de relaxation normalisées à différentes températures pour un échantillon de chocolat

La Figure 40 donne la force normalisée en fonction du temps d'un échantillon de chocolat pour deux températures. Le faible impact de la température pourrait provenir d'un changement de la structure du chocolat avec l'abaissement de la température.

II.1.2. Influence de la vitesse de charge sur les tests mécaniques

L'étude de l'influence de la vitesse de charge a été faite pour 5 valeurs de vitesses et pour 2 températures différentes pour les différents produits (Figure 41, Figure 42 et Figure 43).

Pour le chocolat, les mesures à la vitesse de 500 mm/min n'ont pas été reportées sur le graphique car les à cette vitesse de sollicitation, l'échantillon glisse entre les mors de l'appareil de traction lors des tests.

La vitesse de traction ne semble pas avoir un impact significatif sur le module d'Young pour un échantillon de Tylose[®], de pomme de terre et de chocolat, et cela que ce soit pour les températures positives ou négatives.

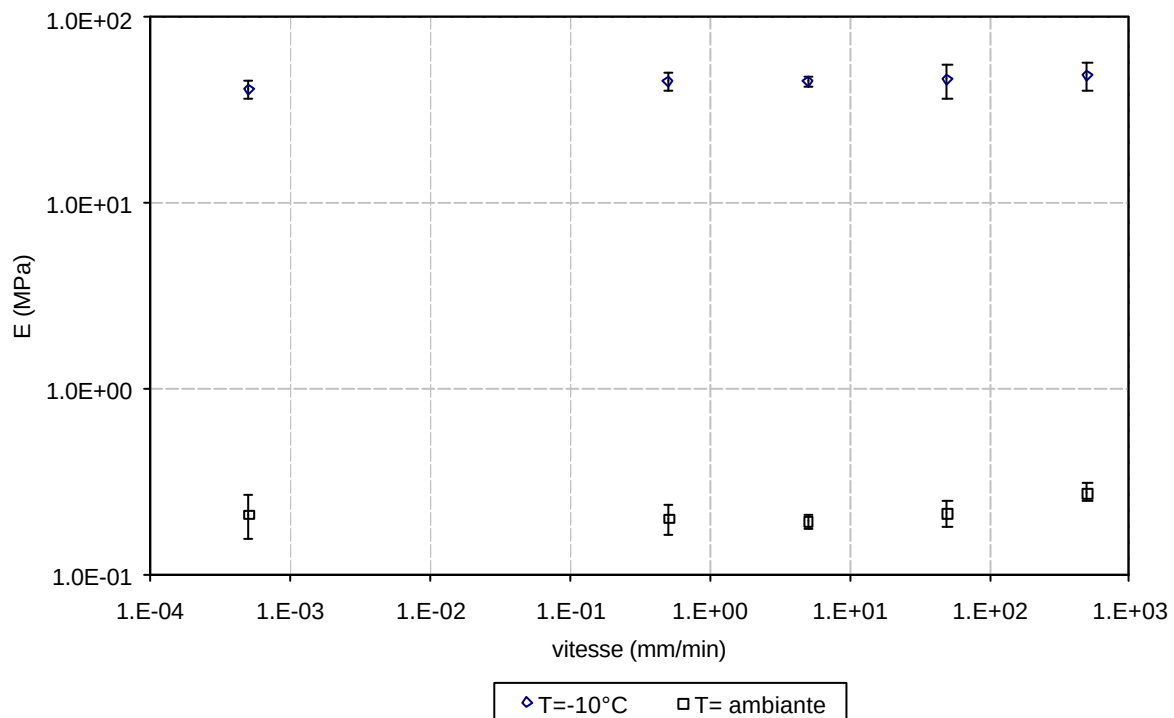


Figure 41. Influence de la vitesse de charge sur le module d'Young pour un échantillon de Tylose[®] à deux températures

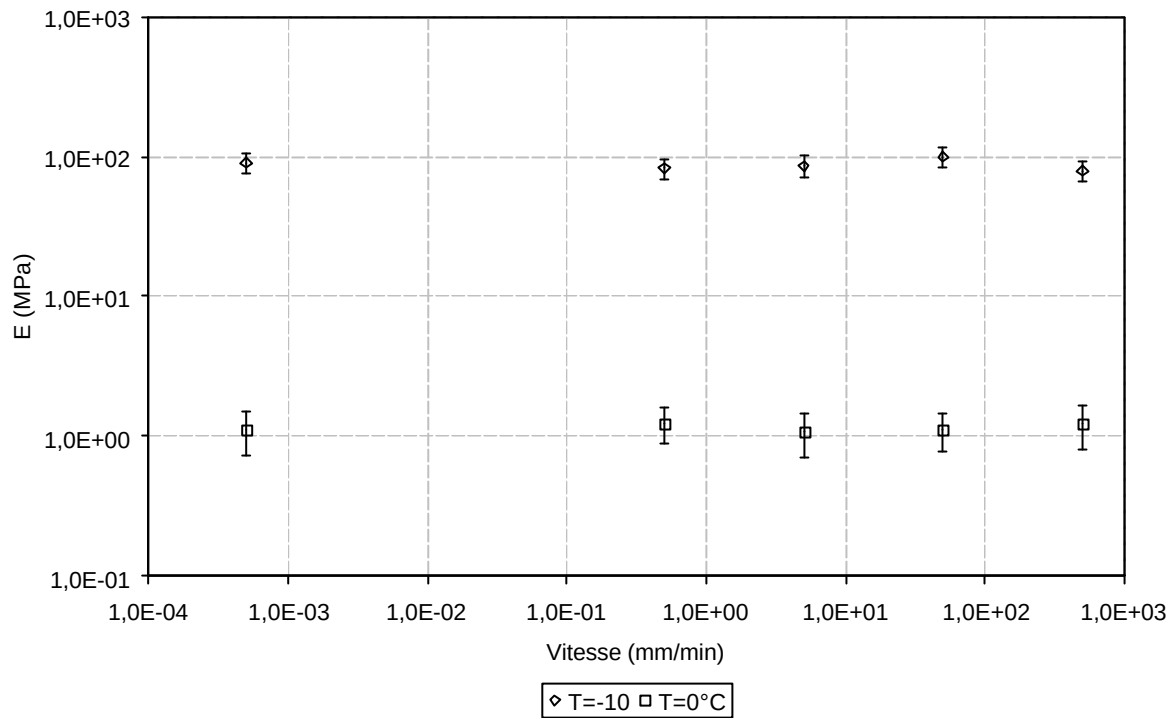


Figure 42. Influence de la vitesse de charge sur le module de rigidité pour un échantillon de pomme de terre à deux températures

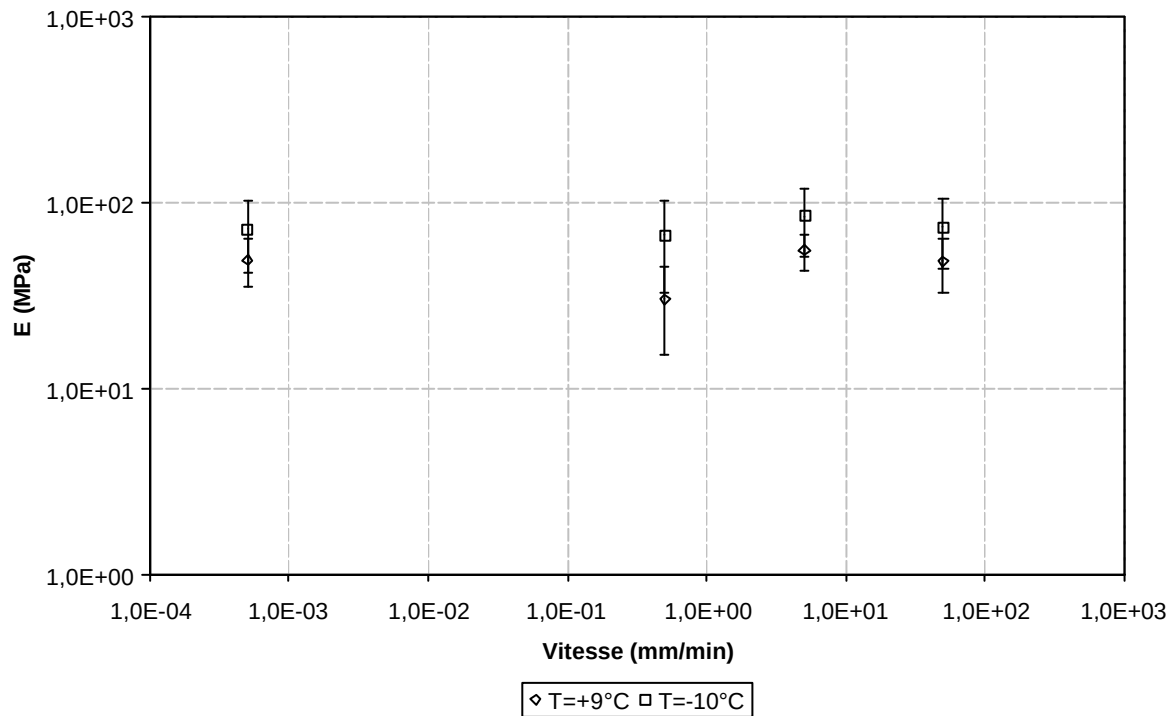


Figure 43. Influence de la vitesse de charge sur le module d'Young pour un échantillon de chocolat à deux températures

II.2. Viscoélastocimètre (DMA)

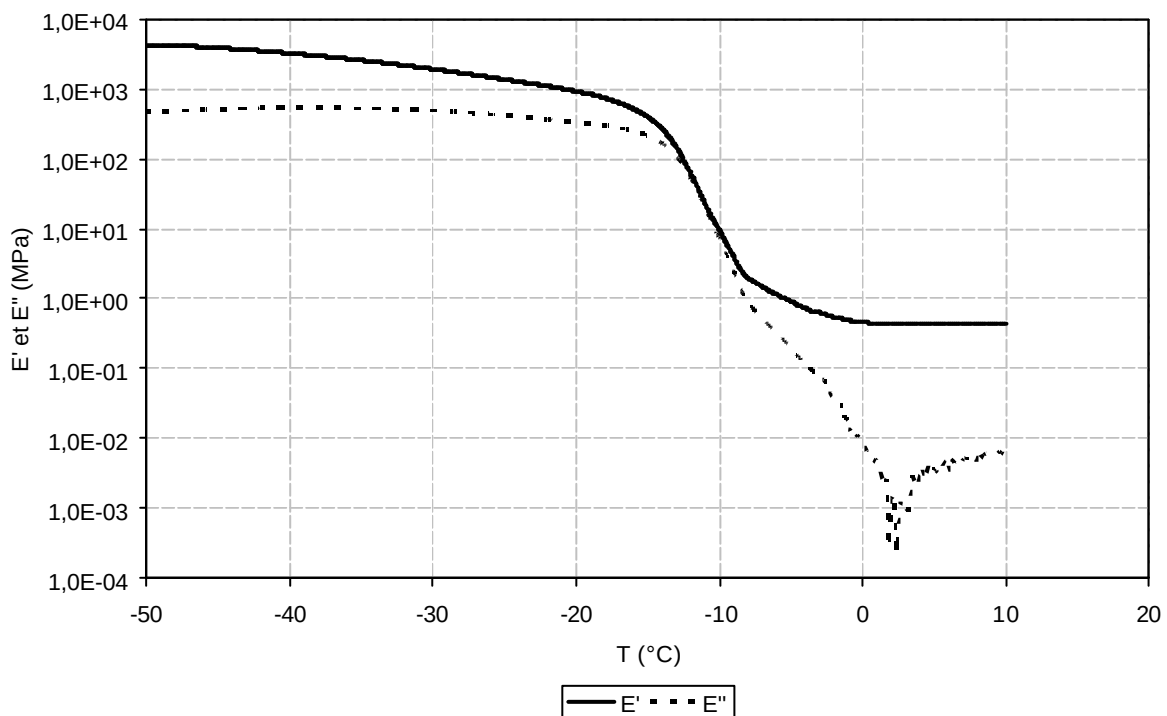
II.2.1. Variation du module d'Young complexe en fonction de la température

Les mesures en dynamique en fonction de la température pour un échantillon de pomme de terre, de chocolat et de Tylose[®] sont respectivement sur la Figure 44, la Figure 45 et la Figure 46.

Les mesures présentées ici ont été faites en décongélation. Toutefois, des mesures annexes ont montré que l'allure des courbes étaient les mêmes en congélation et en décongélation. Aussi l'analyse des mesures effectuées en DMA n'accordera pas d'importance au sens du changement d'état eau/glace.

Il faut également préciser que la température a été recalée pour représenter la température réelle de l'échantillon et non celle programmée.

a)



b)

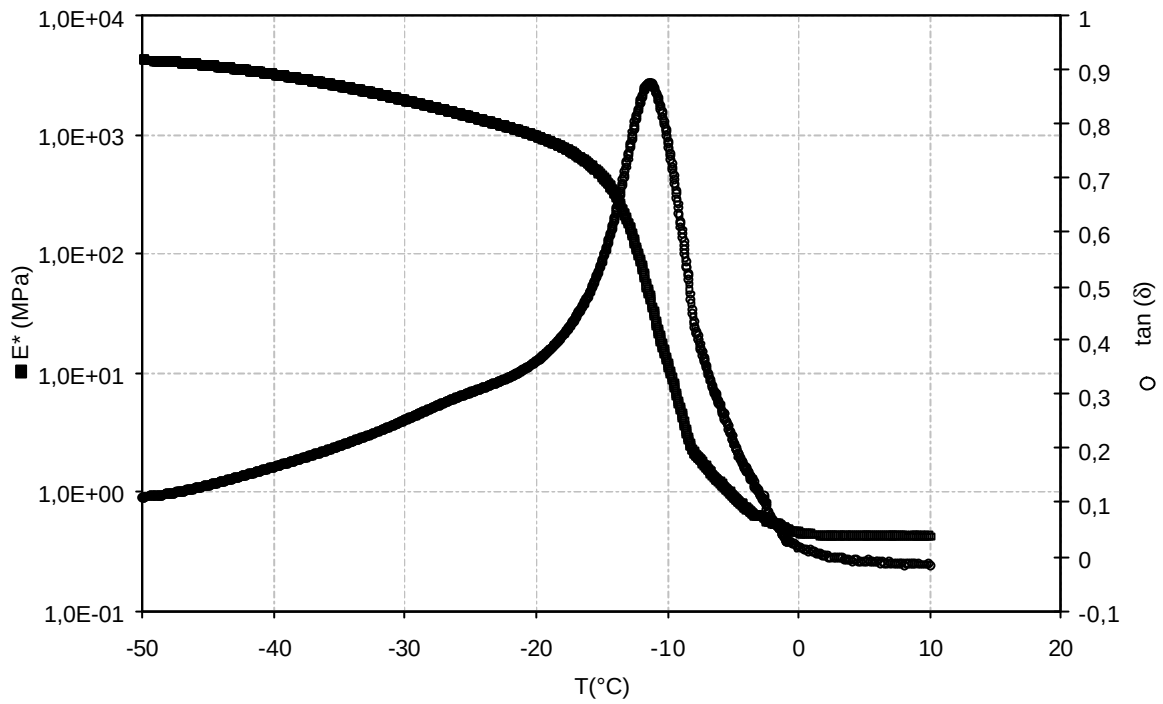
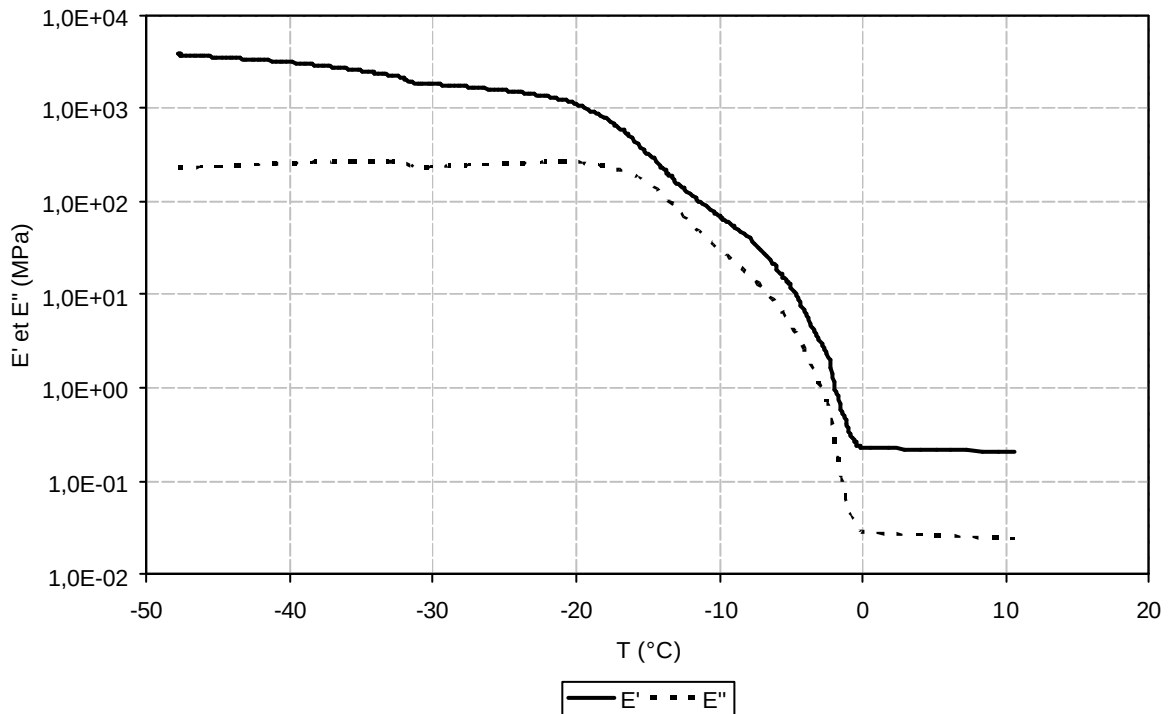


Figure 44. Résultat typique lors de la mesure en dynamique : a) E' et E'' b) E^* et $\tan \delta$ en fonction de la température pour un échantillon de pomme de terre

a)



b)

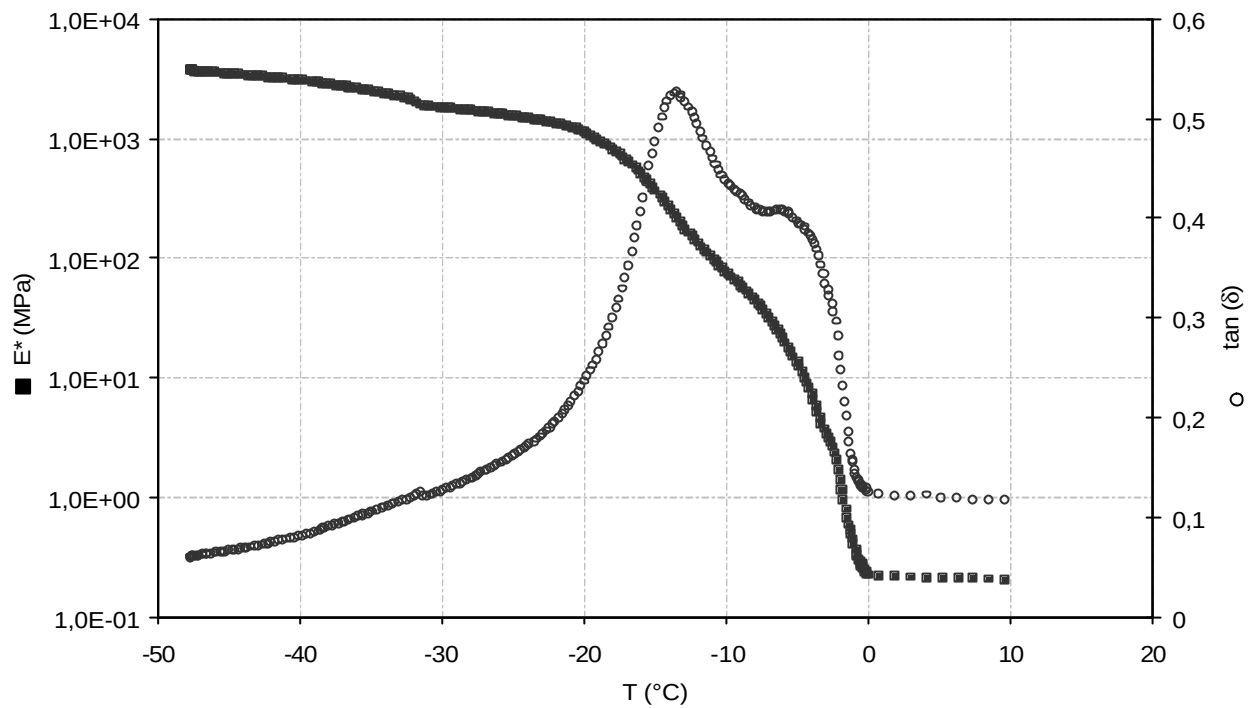
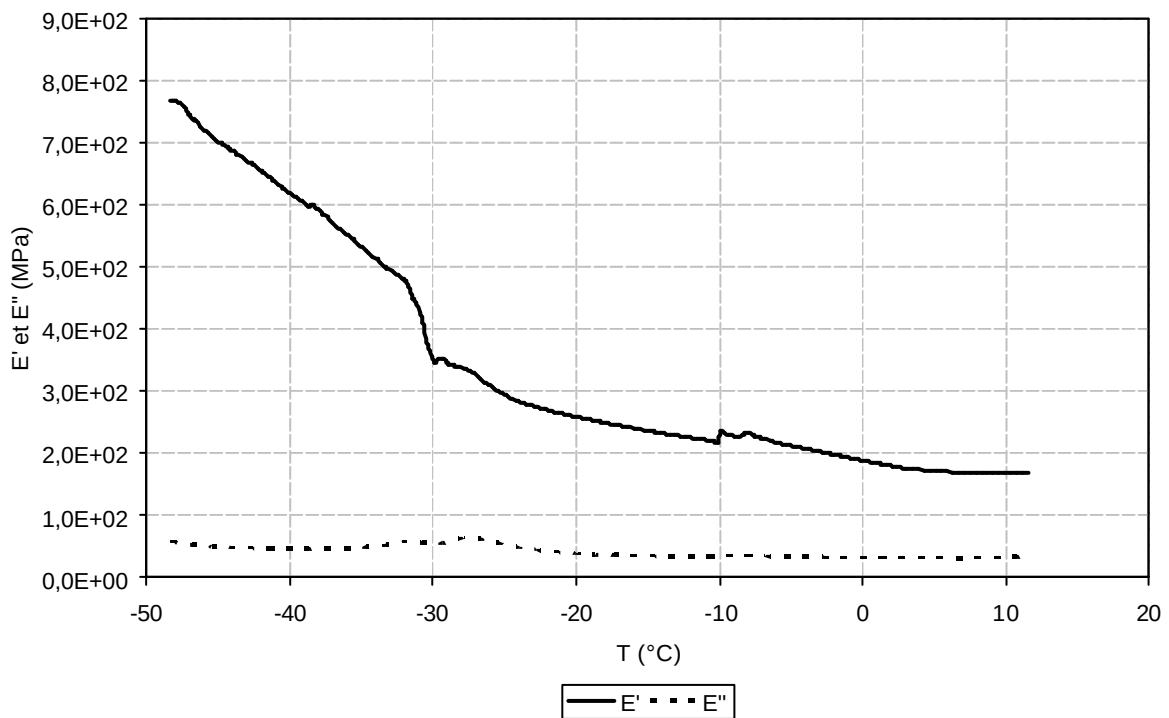


Figure 45. Résultat typique lors de la mesure en dynamique : a) E' et E'' b) E^* et $\tan \delta$ en fonction de la température pour un échantillon de Tylose[®]

a)



b)

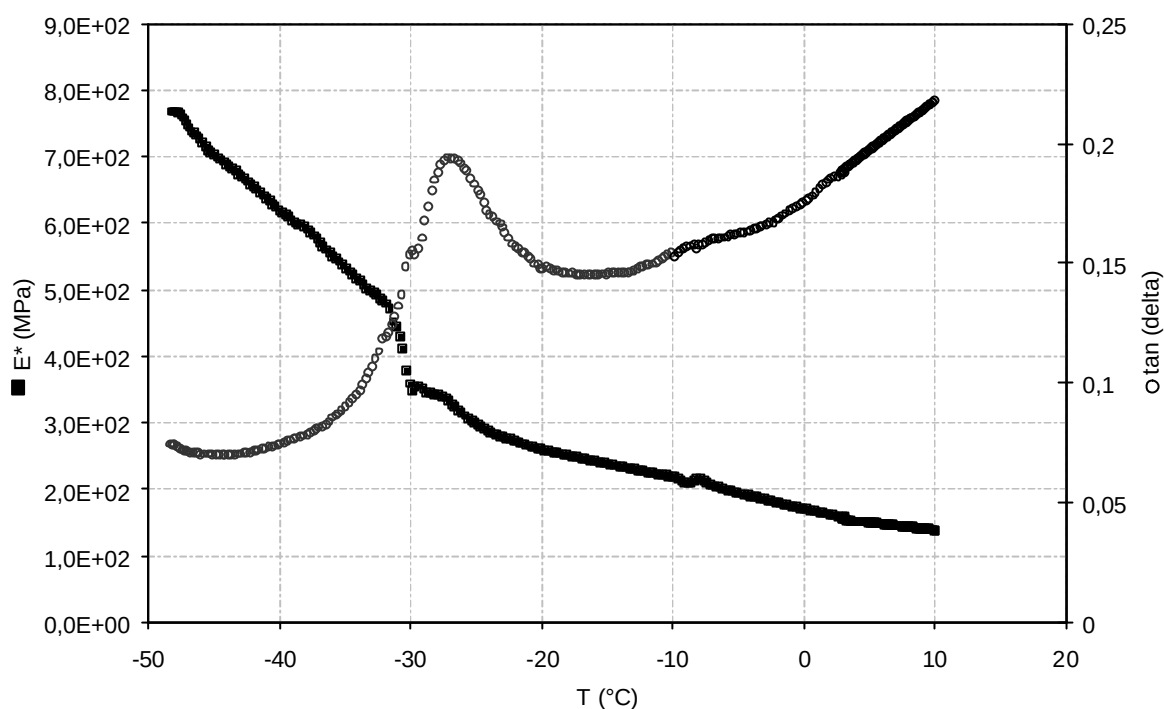


Figure 46. Résultat typique lors de la mesure en dynamique : a) E' et E'' b) E^* et $\tan \delta$ en fonction de la température pour un échantillon de chocolat

Hors transition de phase (hormis le chocolat), la pomme de terre, le chocolat et la Tylose[®] se comportent comme des matériaux préférentiellement élastiques (i.e. $E' \approx 4 E''$; $\tan \delta \sim 0.2$). Ce comportement est identique à basse température et aux températures positives.

Lors du changement de phase, les propriétés mécaniques de la pomme de terre et de la Tylose[®] varient fortement (pic de $\tan \delta$). Lors de la formation de cristaux de glace au sein de la matrice, on passe par un état proche d'un état viscoélastique. Si l'on compare les deux produits, on peut constater une allure de $\tan \delta$ différente. En effet, pour la pomme de terre, le pic est plus marqué que la Tylose[®] avec la présence d'un double pic. Cette différence peut s'expliquer par la disposition de l'eau à congeler différente entre la structure du gel et celle de la pomme de terre. En effet, l'eau comprise dans les cellules de la pomme de terre serait facilement mobilisable que celle comprise dans la structure polymérique de la Tylose[®]. Ceci engendrerait une congélation « différente » entre les deux structures et donc une étape de décongélation différente elle aussi.

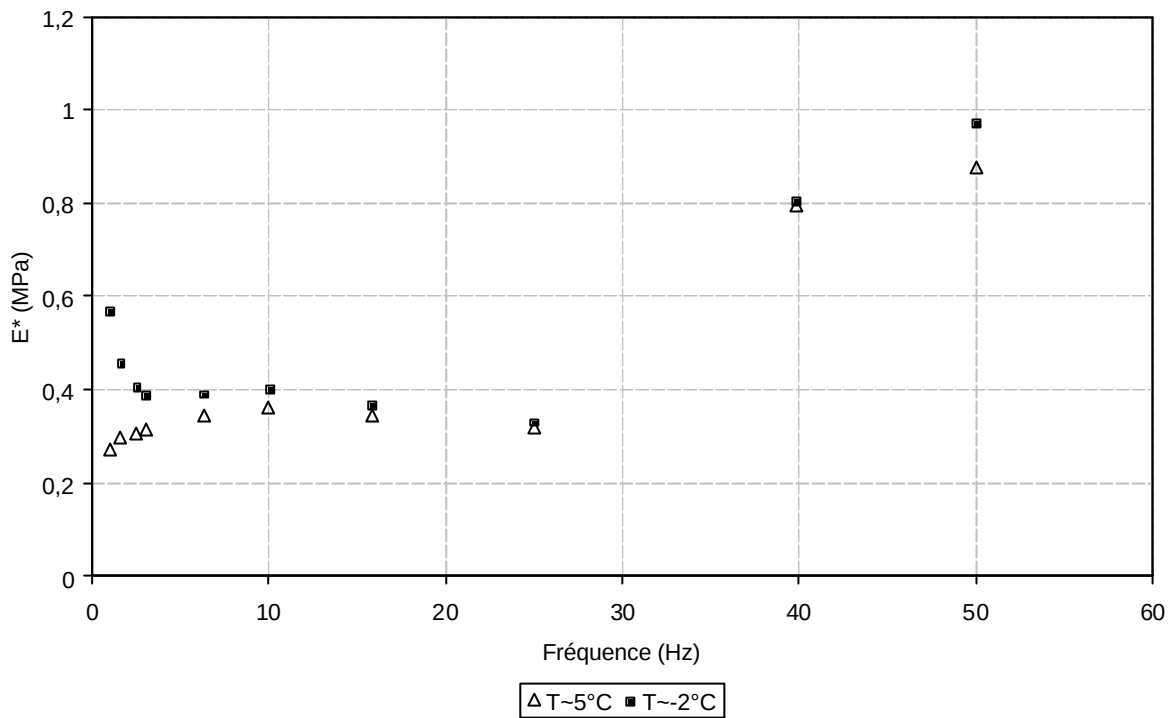
Pour la Tylose[®] et la pomme de terre, le module complexe est quasiment constant jusqu'à T_{cc} et croît rapidement jusqu'à une température proche de -9°C . A cette température environ 90% de la glace est déjà formée.

Comme pour les mesures en traction uni-axiale, le changement de phase eau/glace peut expliquer ces modifications importantes du module d'Young complexe. En effet, Michel (1978) a montré que le module d'Young dynamique d'une glace polycristalline augmente de manière quasi-linéaire avec la baisse de température.

Par la suite, le module complexe continue à croître mais plus lentement. Cependant, Mellor (1980) mentionne une dépendance faible du module d'Young de la glace avec la température avec une augmentation d'environ 10% entre -10°C et -50°C, la glace atteignant un module maximal (~20 GPa) dans cette gamme de température. Une telle augmentation est plus faible que celle présentée sur la Figure 44 et la Figure 45. Shi *et al.* (1998a) ont observé un accroissement similaire du module sur la pomme de terre. Les auteurs expliquent cela en séparant les effets de la formation de glace, suivi par un effet de température. Cet effet température, distinct du changement de phase, devient alors prépondérant dès lors que la majorité de la glace est formée (i.e. pour des températures inférieures à -9°C). Cet effet température pourrait sans doute provenir d'un phénomène de type transition vitreuse qui correspond de manière schématique à une rigidification de la phase continue non congelée.

La Figure 46 montre l'évolution du module complexe E^* en fonction de la température pour un échantillon de chocolat. L'augmentation entre +10°C et -50°C est faible (d'un facteur d'ordre 4). De plus la valeur du $\tan \delta$ est faible (compris entre 0,225 et 0,05) et décroît avec la température. Ainsi, dans la suite de notre étude on considérera le chocolat comme un matériau élastique dans cette gamme de température.

a)



b)

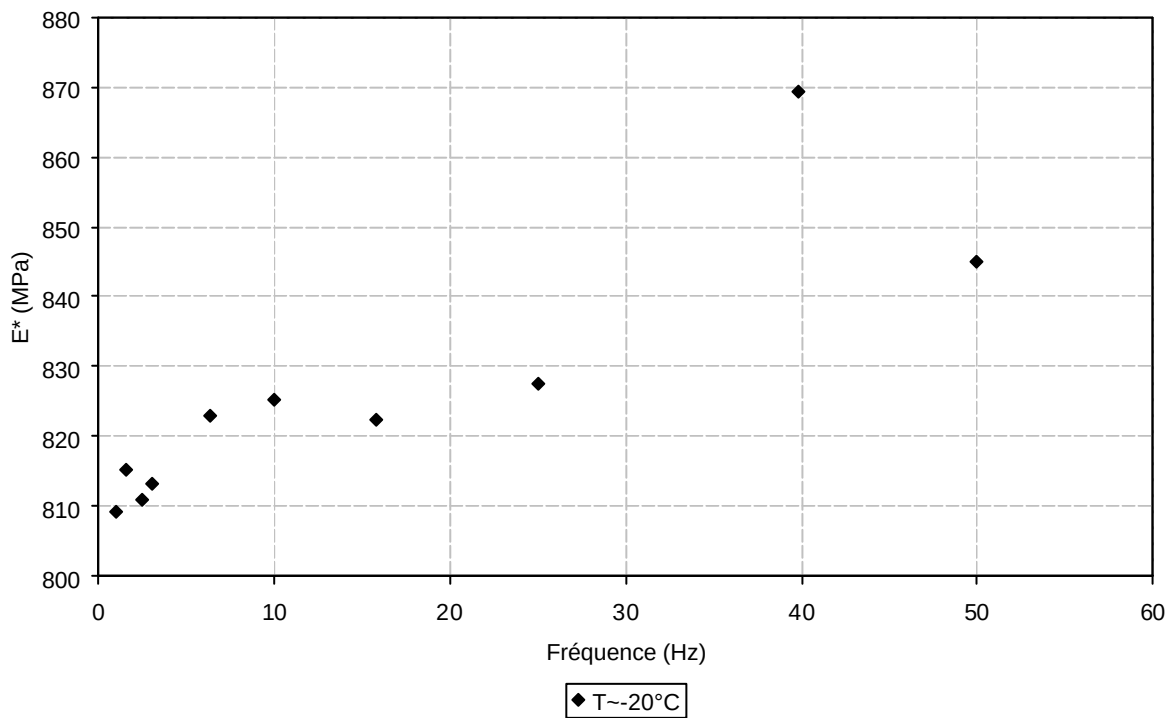
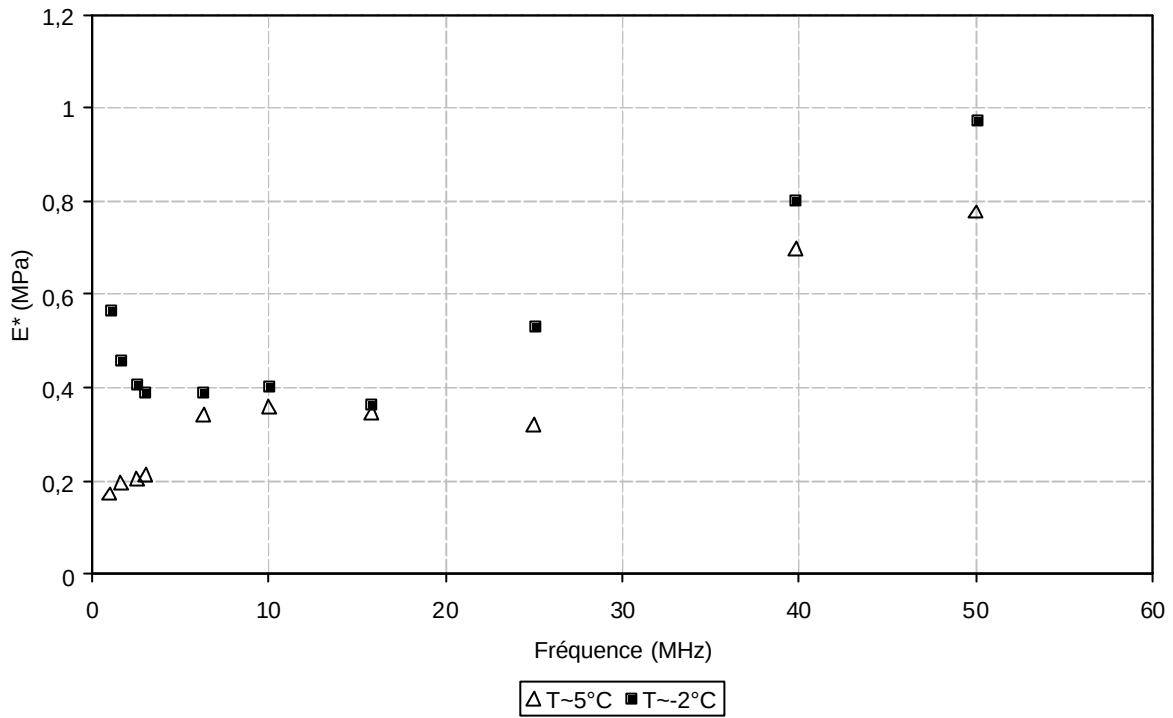


Figure 47. Influence de la fréquence sur E^* pour un échantillon de Tylose[®] à trois températures a) $+5^\circ\text{C}$ et -2°C b) -20°C

a)



b)

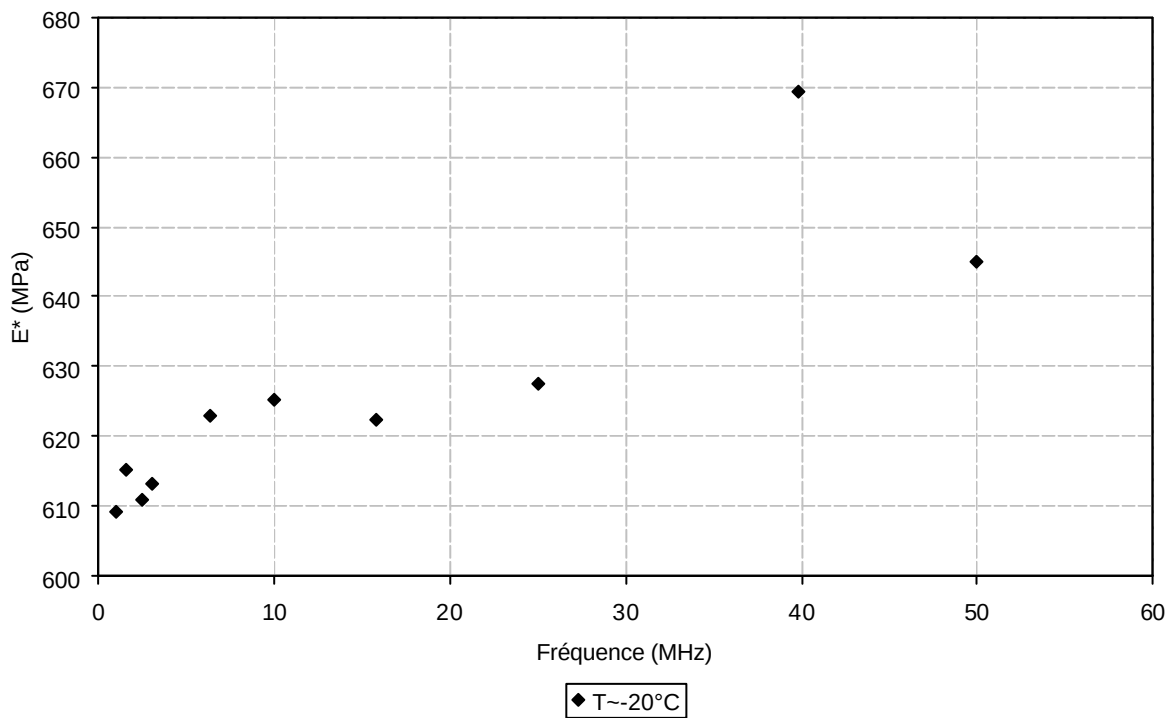


Figure 48. Influence de la fréquence sur E^* pour un échantillon de pomme de terre à trois températures a) $+5^\circ\text{C}$ et -2°C b) -20°C

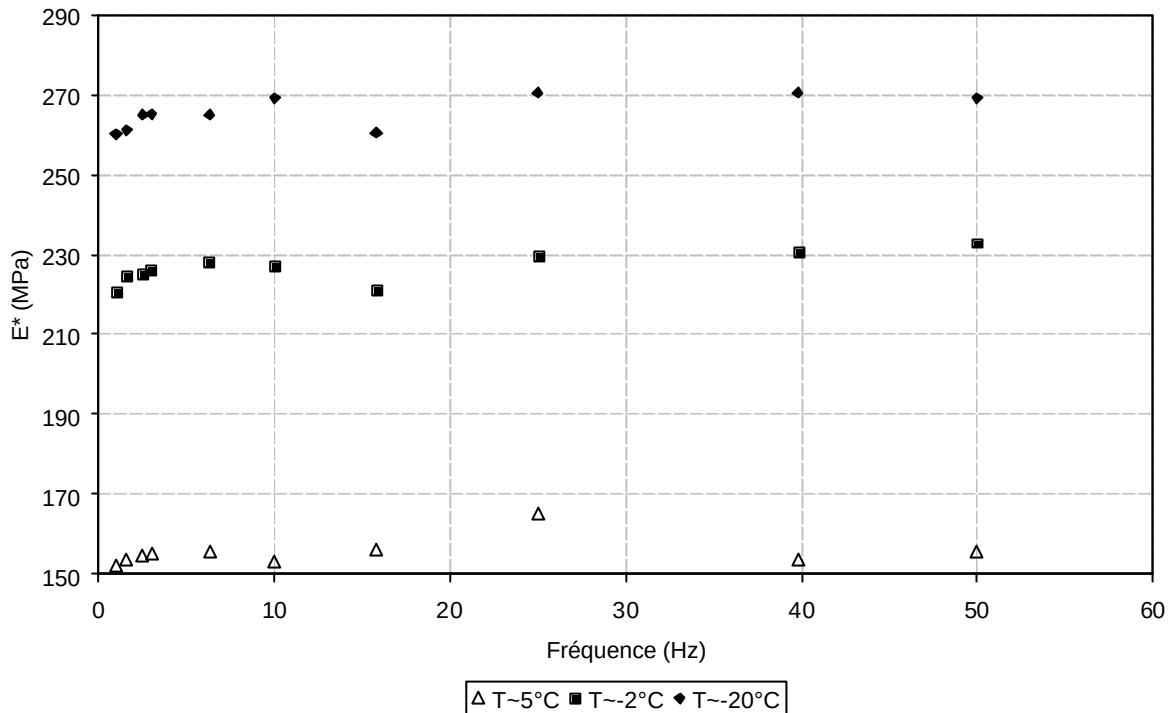


Figure 49. Influence de la fréquence sur E^* pour un échantillon de chocolat, à trois températures : $+5^\circ\text{C}$, -10°C et -20°C .

Les Figure 47, Figure 48 et Figure 49 montrent l'influence de la fréquence sur le module complexe pour les trois matériaux. Afin d'avoir une meilleure lisibilité des résultats seuls trois températures (positive, transitoire et négative) sont représentées. On peut constater que quelque soit la nature du matériau et pour les trois températures, l'influence de la fréquence est assez faible pour les fréquences faibles. Plus on augmente les fréquences et plus l'influence devient importante (dans nos exemples, l'écart maximal étant de l'ordre de 10%).

II.2.2. Influence de la température sur le coefficient d'expansion thermique

La connaissance du coefficient d'expansion thermique est primordiale pour la modélisation du problème thermomécanique. C'est en effet cette valeur qui va induire la déformation dans le matériau lors de la formation de la glace. Shi *et al.* (1998a) ont utilisé une expression empirique pour l'évolution du coefficient d'expansion en fonction de la température d'un échantillon de pomme de terre. Nous avons identifié ces valeurs expérimentalement pour le chocolat et la Tylose® qui sont les deux matériaux utilisés dans le travail de modélisation. La variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température pour les différents produits est donnée sur la Figure 50 et la Figure 51. Pour le chocolat, les variations de volume avec la température sont principalement dues aux erreurs expérimentales (Figure

50). On constate que le coefficient d'expansion est positif, ce qui signifie que le volume de l'échantillon de chocolat décroît avec la température. Ceci est dû aux triglycérides contenus dans le chocolat qui se contractent avec l'abaissement de la température.

Pour les simulations numériques la valeur, pour le chocolat, est une valeur moyenne de $\alpha^{\text{choc}} = +8.10^{-4} \pm 1.10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Concernant la Tylose[®], l'évolution du volume débute lors de l'apparition des premiers cristaux de glace (Figure 51). La valeur négative du coefficient signifie que le volume de l'échantillon croît avec l'abaissement de la température. Cela est en conformité avec le changement de phase eau/glace (expansion) qui se produit au sein de l'échantillon lors de sa congélation. Les mesures réalisées sont cependant fortement bruitées. Afin d'éliminer les perturbations expérimentales, le modèle proposé par Shi *et al.* (1998a) sera utilisé (déjà présenté dans le chapitre 1):

$$a(T) = \frac{1}{3} w \frac{r_0}{r_w} \Phi \frac{dx_i}{dT}$$

Les simulations numériques sont faites avec un coefficient α^{tyl} qui suit le modèle précédent (Figure 25).

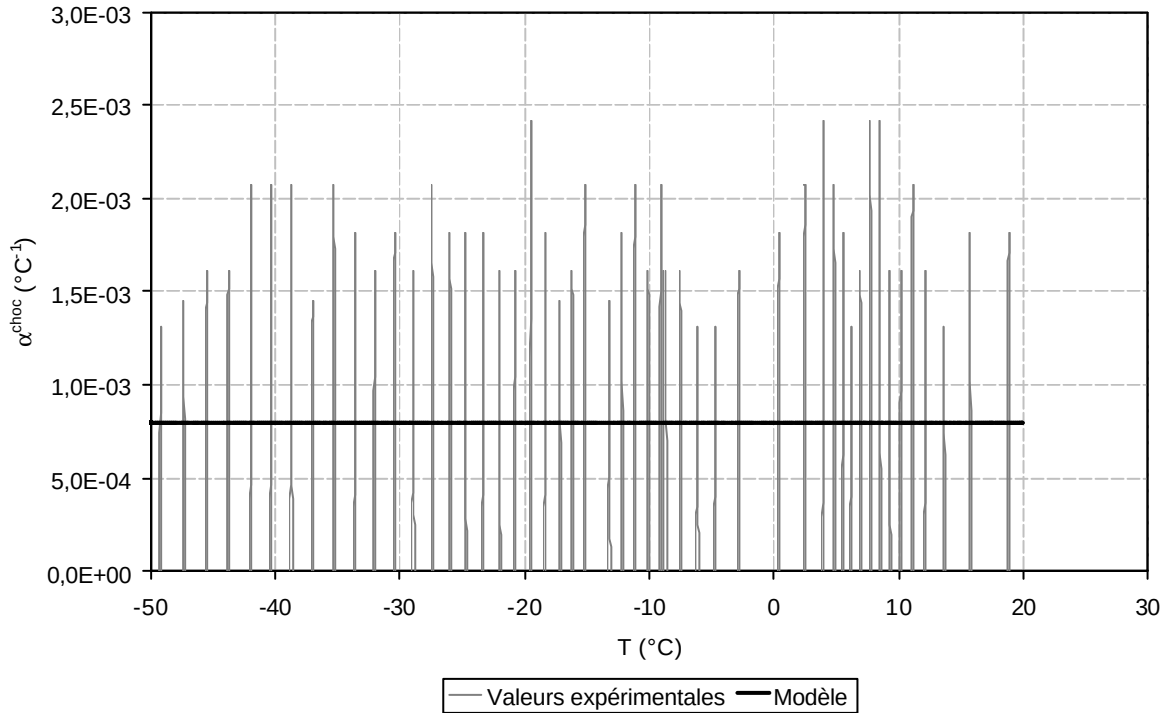


Figure 50. Variation du coefficient thermique d'expansion linéaire en fonction de la température pour un échantillon de chocolat

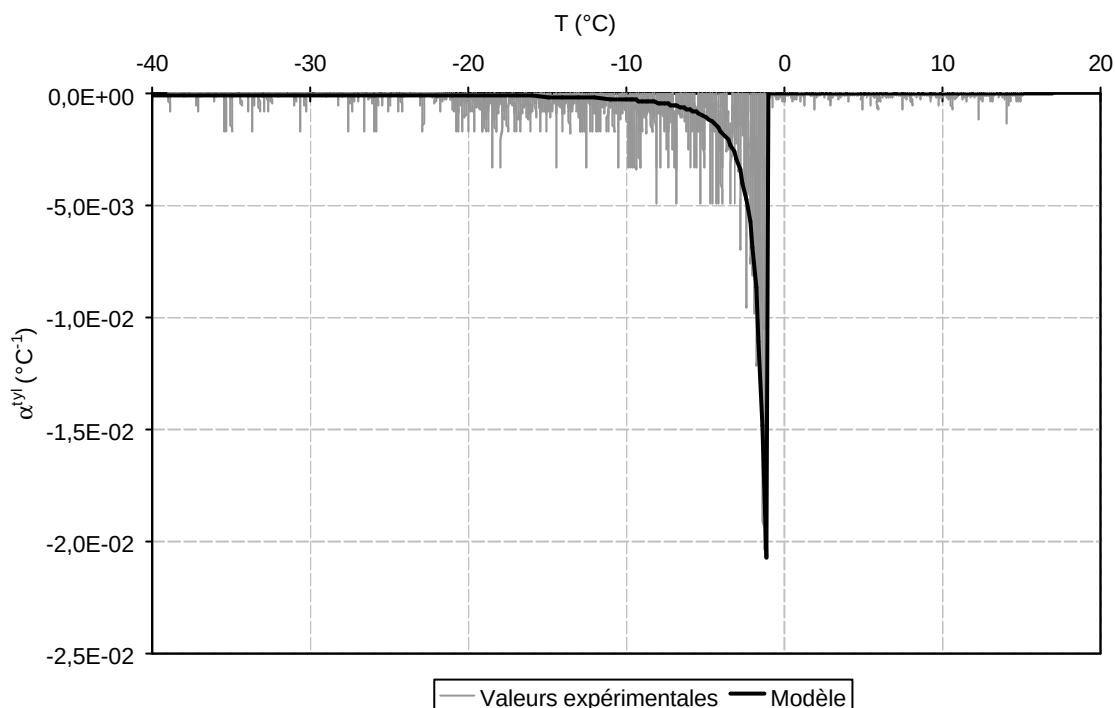


Figure 51. Variation du coefficient thermique d'expansion en fonction de la température pour un échantillon de Tylose®. Valeurs expérimentales en trait noir et modèle utilisé en rouge.

II.3. Comparaison entre les deux méthodes de mesure sur l'évolution du module d'Young en fonction de la température

Une comparaison directe des valeurs du module d'Young et des valeurs du module d'Young complexe n'a pas été trouvée dans la littérature. Toutefois elle peut être justifiée d'un point de vue mécanique pour un matériau purement élastique, c'est-à-dire quand il n'y a pas d'influence du temps (dynamique de la contrainte ou de la déformation) sur le comportement mécanique. Aux vues des résultats présentés précédemment, nous avons mis en évidence un comportement fortement élastique avant et après une transition viscoélastique correspondant au changement de phase eau/glace, nous avons donc voulu essayer de comparer les deux méthodes de mesure. Dans un premier temps, on supposera que les cristaux de glace formés au sein des échantillons lors de la congélation pour les deux méthodes sont du même ordre de grandeur. La comparaison des modules d'élasticité lors d'une mesure en dynamique et d'une mesure en traction uni-axiale montre un coefficient (E^*/E) de l'ordre de 5 au maximum. Ce maximum est indépendant du produit dans le cas des basses températures (Figure 52 et Figure 53). Dans le cas d'un changement de phase (pomme de terre et Tylose®), le coefficient décroît avec l'augmentation de la température. Ce coefficient est probablement influencé par le

changement de phase (glace/eau) au sein de l'échantillon lors des mesures en dynamique. Un autre paramètre à prendre en compte est l'effet de la viscosité de la phase non congelée. Ainsi ce phénomène bruite la comparaison entre ces deux méthodes.

De plus, les erreurs expérimentales sont assez importantes lors de la mesure en traction. Par exemple pour la pomme de terre, Shi *et al.* (1998a) ont un coefficient de l'ordre de 3 entre la valeur minimale et la maximale pour E . Cet écart augmente avec la diminution de la température.

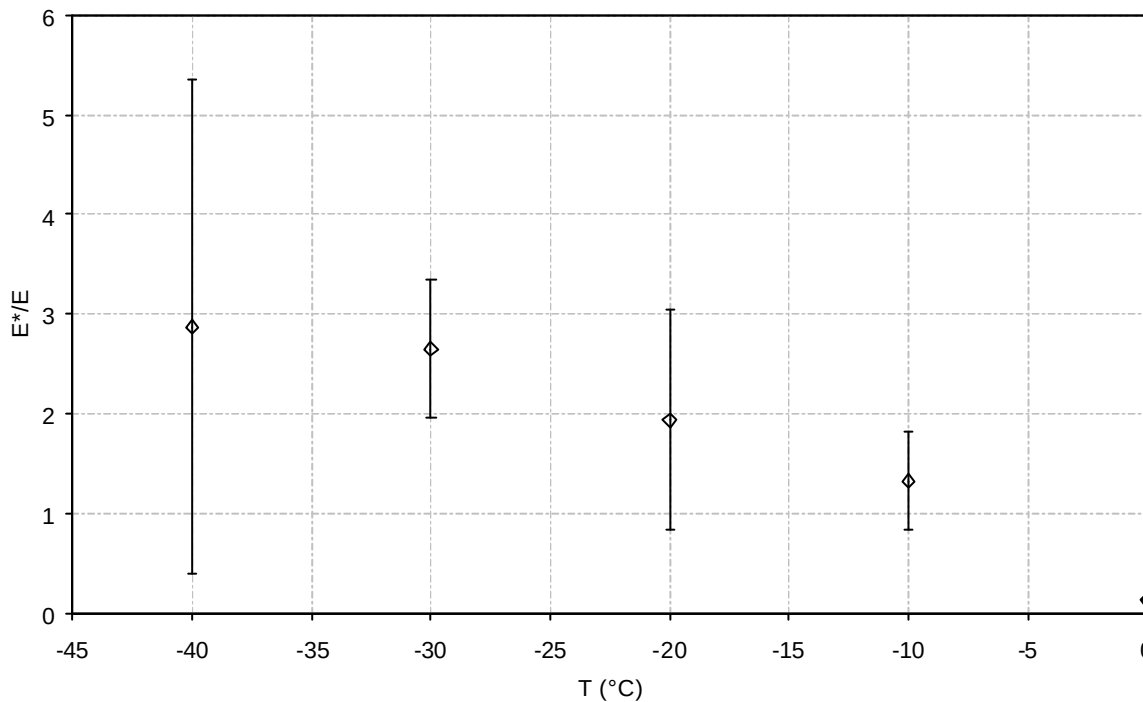


Figure 52. Comparaison entre les mesures dynamiques (E^*) et les mesures en traction (E) en fonction de la température pour un échantillon de pomme de terre (valeurs E issues de Shi *et al.* (1998a))

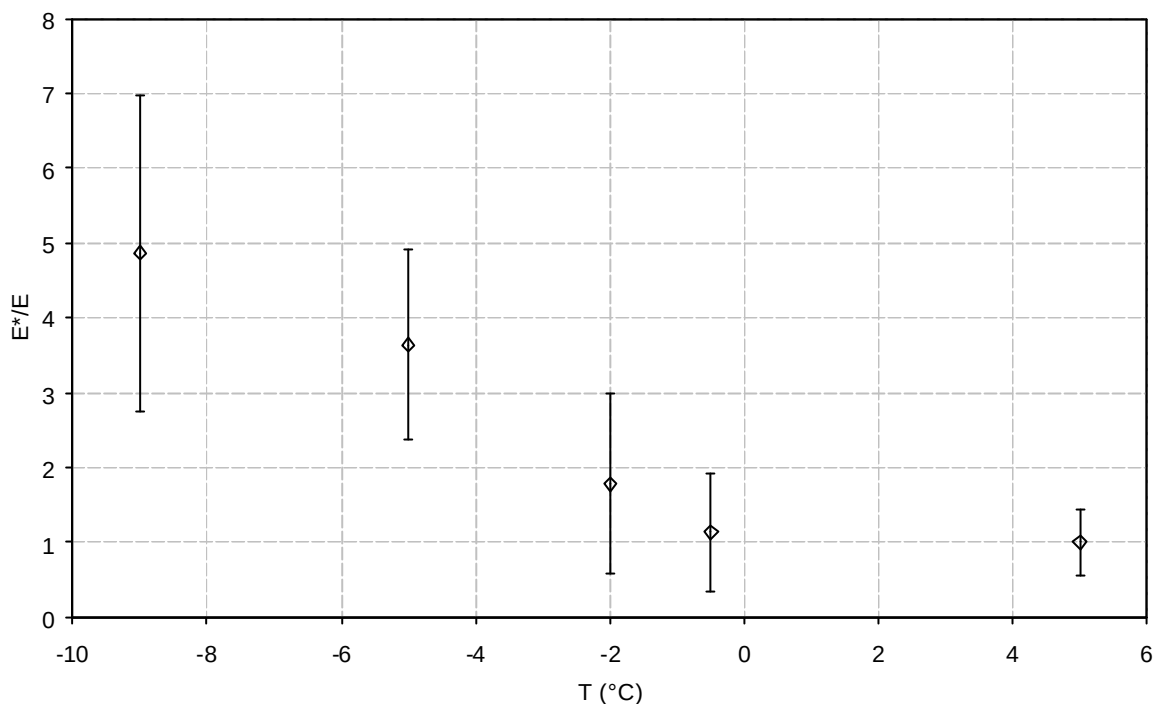


Figure 53. Comparaison entre les mesures dynamiques (E^*) et les mesures en traction (E) en fonction de la température pour un échantillon de Tylose®

Pour le système sans changement de phase eau/glace (chocolat), le ratio entre mesure dynamique et mesure en traction est indépendant de la température. Ceci corrobore l'influence de la formation de glace lors de la congélation de l'échantillon sur ce ratio.

T (°C)	E^*/E
-10	$3,1 \pm 2,1$
+9	$3,5 \pm 1,5$

Tableau 10. Comparaison entre les mesures en dynamique (E^*) et les mesures en traction (E) pour deux températures d'un échantillon de chocolat

Pour ces deux méthodes, on peut également comparer l'influence de la température sur le comportement viscoélastique. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le comportement visqueux est représenté par une augmentation de la valeur de $\tan \delta$ lors d'une mesure en dynamique, et d'une asymptote tendant vers zéro lors d'une mesure de relaxation. Le Tableau 11 montre une comparaison entre ces deux mesures pour les échantillons de pomme de terre. Afin de faire une comparaison totale sur toute la gamme de température, nos mesures obtenues en dynamique ont été comparées aux valeurs expérimentales obtenues par

Shi *et al.* (1998a). On observe que les deux méthodes mettent en évidence un changement du comportement du matériau lors de la transition de phase. La formation des premiers cristaux de glace engendre une transition importante. On peut imaginer que lors de la formation des cristaux, ceux ci se trouvent entourés d'une phase liquide se concentrant au fur et à mesure que la température baisse. Ces cristaux contribuent donc modérément à l'augmentation de la viscosité de la matrice continue. C'est l'élasticité de la phase continue qui domine. A plus basse température (i.e. -10°C) lorsque la quasi totalité de la glace est formée ($\sim 90\%$), le comportement de la matrice devient très visqueuse. Deux phénomènes peuvent être avancés pour expliquer cette évolution. D'une part, la matrice continue s'est considérablement déshydratée de part la croissance des cristaux de glace, modifiant ses propriétés élastiques. D'autre part, les cristaux de glace ne sont plus entourés d'une phase aqueuse et induisent par encombrement stérique une augmentation de la viscosité de la matrice. A plus basse température (-40°C), la matrice revient vers un comportement élastique. A cette température, les cristaux de glaces ont probablement développé une certaine connectivité ce qui pourrait expliquer cette évolution.

T ($^{\circ}\text{C}$)	$\tan d$	E/E(0)
0	0	$\sim 0,65$
-5	0,20	$\sim 0,10$
-10	0,80	~ 0
-40	0,15	$\sim 0,40$

Tableau 11. Comparaison entre les tests de relaxation $E(t)/E(0)$ (Shi *et al.* (1998a) et la mesure de $\tan d$ pour un échantillon de pomme de terre

III. Conclusion

Ce chapitre rassemble les principales propriétés thermiques et mécaniques des matériaux supports de cette étude, la Tylose[®] et le chocolat. L'identification des propriétés mécaniques est sans doute la partie la plus innovante de par le comportement atypique de la glace lors de sa solidification. Les deux méthodes mises en œuvre à savoir la mesure « classique » à l'aide d'un appareil de traction (grande déformation, équilibre thermique) et une mesure, plus souvent utilisé de manière qualitative que quantitative, à l'aide d'un viscoélastocimètre ou DMTA (petite déformation) qui offre l'avantage de pouvoir réaliser un

balayage en température. On a ainsi pu mettre en évidence les transitions de comportement induites par le changement de phase eau/glace sur les propriétés mécaniques d'une matrice humide en cours de congélation. La Tylose[®] montre un comportement globalement viscoélastique mais qui transite par un état fortement visqueux à la fin de la zone de cristallisation. Le chocolat se comporte plutôt comme un matériau élastique. La comparaison entre les deux méthodes a permis de montrer une cohérence entre les différents résultats trouvés. Ces propriétés sont utilisées dans la suite de cette étude, pour développer un modèle de déformations en cours de congélation de structure alimentaire.

CHAPITRE 5 :
RESULTATS NUMERIQUES DU COUPLAGE
THERMOMECHANIQUE

Ce chapitre présente les simulations numériques effectuées à l'aide d'ABAQUS®\Standard. Il est présenté sous forme de trois parties. Dans un premier temps, le modèle thermomécanique est validé. Dans un second temps, l'étude porte sur une structure plaque de Tylose®. Enfin la troisième partie porte sur deux structures complexes bicouches (Tylose® et chocolat) : une structure plaque et une structure cylindre.

I. Validation du modèle thermomécanique découplé sous ABAQUS®.

La validation du modèle thermomécanique se fait sur la géométrie plaque (cas A) pour un échantillon de Tylose®. On impose une température variable en fonction du temps sur la face inférieure de l'échantillon qui est encasté à ce niveau. Les autres faces sont libres de tout mouvement et isolé thermiquement.

I.1. Validation du maillage

Le maillage n'a pas d'impact sur le champ de température au sein de l'échantillon. En effet, étant en implicite si le calcul thermique converge, les résultats sont alors indépendants du maillage appliqué, à l'erreur d'interpolation près. Afin d'éviter les distorsions au niveau de la première couche, due au brusque changement de température et donc de propriétés mécaniques, le maillage a été raffiné au niveau de la surface inférieure. Le maillage au niveau de l'échantillon a ensuite été optimisé afin de minimiser le temps de calcul (temps CPU) et de faire converger le modèle (Tableau 12). Le maillage adéquat est alors utilisé pour le calcul thermique. Il est à noter qu'un pas de temps adaptatif est optimisé par le logiciel.

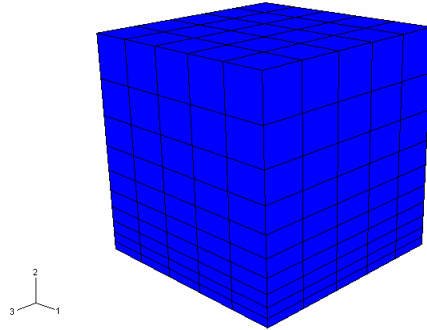
Nombre d'éléments	Temps CPU (s)
2500	~970
10000	~1200

Tableau 12. Exemples de temps CPU en fonction du nombre d'éléments pour le calcul mécanique dans le cas d'une plaque simple

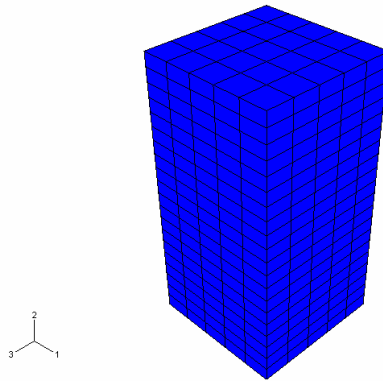
Les maillages retenus pour les trois géométries sont présentés sur la Figure 54. La différence de maillage entre le cas plaque simple et le cas B1 s'explique par un compromis entre temps de calcul et distorsion du maillage. En effet un maillage non uniforme sur la hauteur, comme

la plaque simple, entraîne des distorsions au niveau de l'interface avec le deuxième matériau. Et afin de gagner du temps de calcul, un maillage uniforme a donc été retenu.

a) Cas A



b) Cas B1



c) Cas B2 (chocolat à gauche et Tylose[®] à droite)

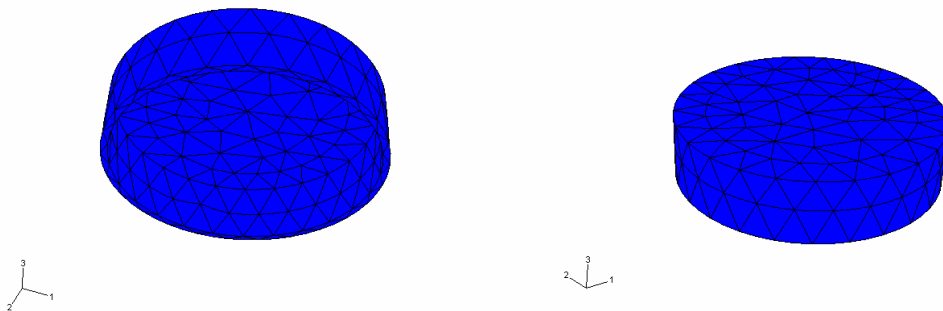


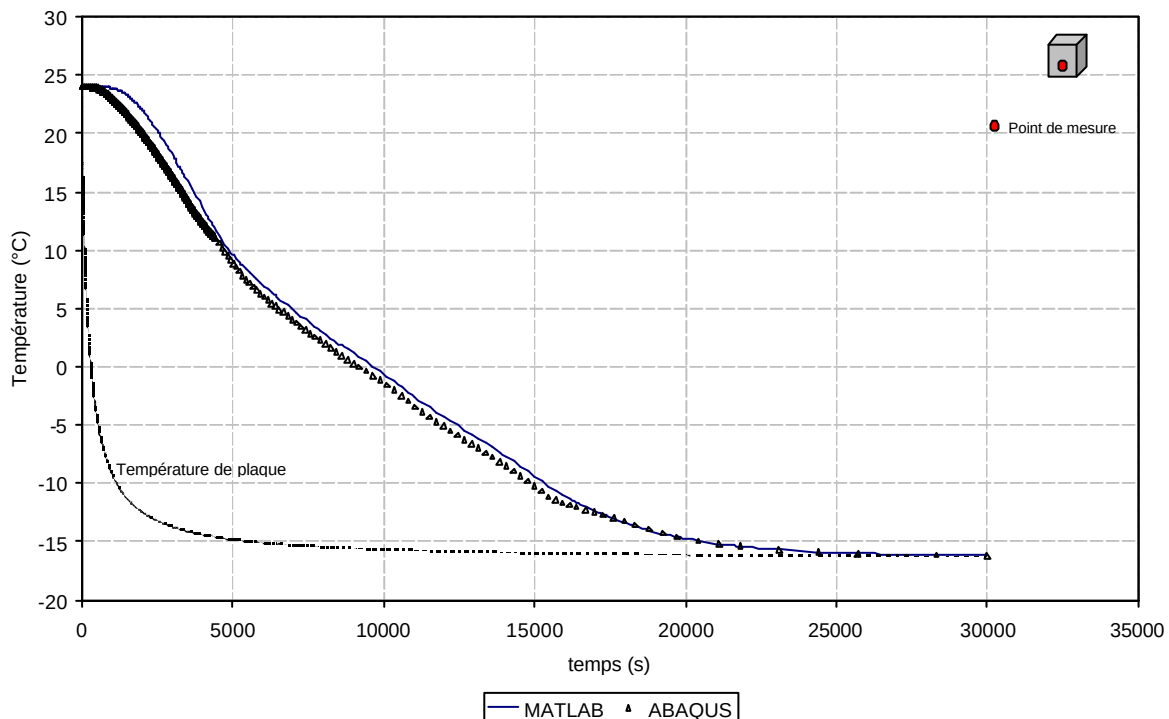
Figure 54. Maillage pour le a) Cas A (plaque) b) cas B1 (biplaque) c) cas B2 (cylindres encastrés)

I.2. Validation du modèle thermique

La Figure 55 montre la comparaison entre l'évolution thermique calculée par ABAQUS® et par MATLAB®, avec la température de plaque (température expérimentale, qui est la même que pour la validation mécanique) en condition limite sur une géométrie plaque en une dimension et isolé sur les autres faces. La figure montre une bonne concordance entre les deux simulations numériques. La différence en début de congélation provient d'un coefficient de transfert à la surface, qui est infini sur ABAQUS®, et qui est d'une valeur élevée sur MATLAB® (de l'ordre de $900 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$). On constate, sur le relevé de température, l'apparition d'un faible palier de changement d'état. Ce palier n'est pas très marqué du fait d'une vitesse de cinétique faible en condition aux limites.

Il est à noter que le code développé sous MATLAB® a été validé en amont de l'étude thermomécanique sur une géométrie plaque avec prise en compte des variations de masse volumique en fonction du temps mais sans dilatation. Ceci peut donc aussi expliquer la différence entre les deux simulations.

a)



b)

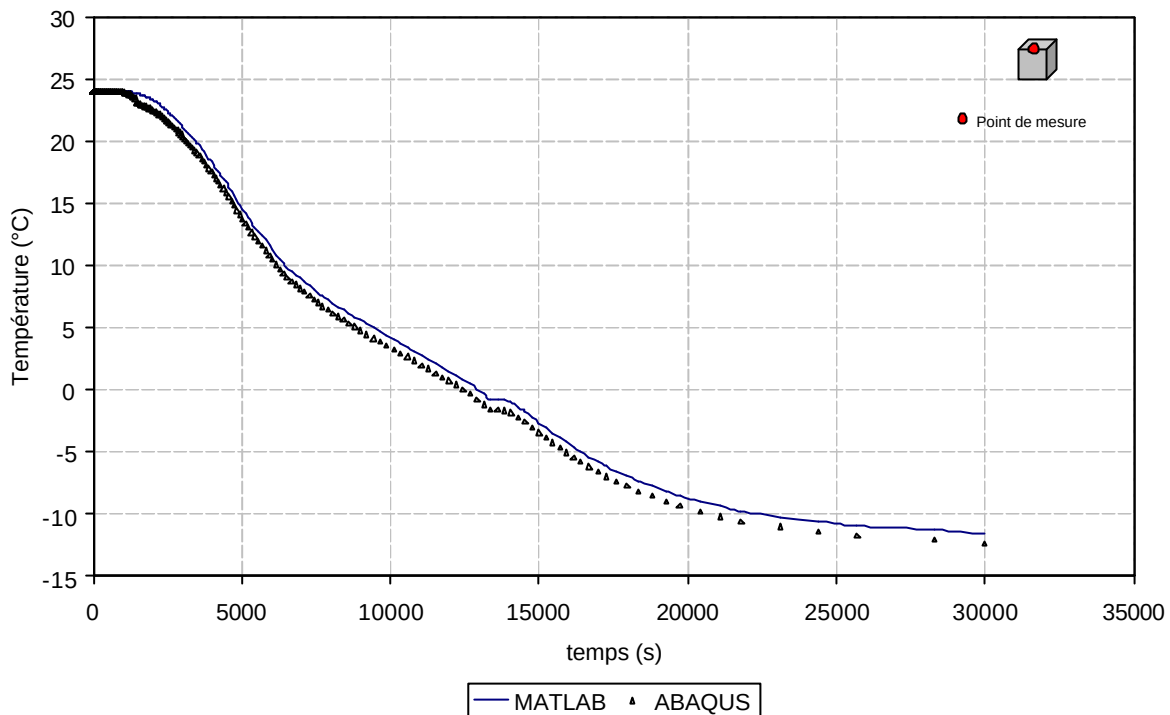


Figure 55. Comparaison entre MATLAB[®] (ligne pleine) et ABAQUS[®] (triangle) pour l'évolution de température au sein d'un échantillon de Tylose[®] en cours de congélation ; la température de plaque étant la condition au limite donnée. a) à proximité de la surface inférieure, b) à la surface supérieure.

I.3. Validation du modèle mécanique

La validation du modèle mécanique calculé sous ABAQUS[®] réside en la comparaison des déformations (déplacements globaux) dans les trois directions de l'espace évaluées par ABAQUS[®] et ceux mesurés expérimentalement. Les points de mesures se feront au centre de chaque face.

La Figure 56 et la Figure 57 montrent l'évolution des paramètres U1 et U3 qui sont les déplacements suivant les axes 1 et 3 perpendiculaires au flux thermique, en fonction du temps. La Figure 58 montre cette évolution (U2) dans le sens du flux (axe 2).

Afin de comparer les valeurs obtenues numériquement aux valeurs expérimentales, on suppose que les vitesses de congélation lors de nos différentes mesures expérimentales (mesure des propriétés mécaniques et mesure du déplacement) sont du même ordre de grandeur, formant ainsi des structures de glace (taille) similaires.

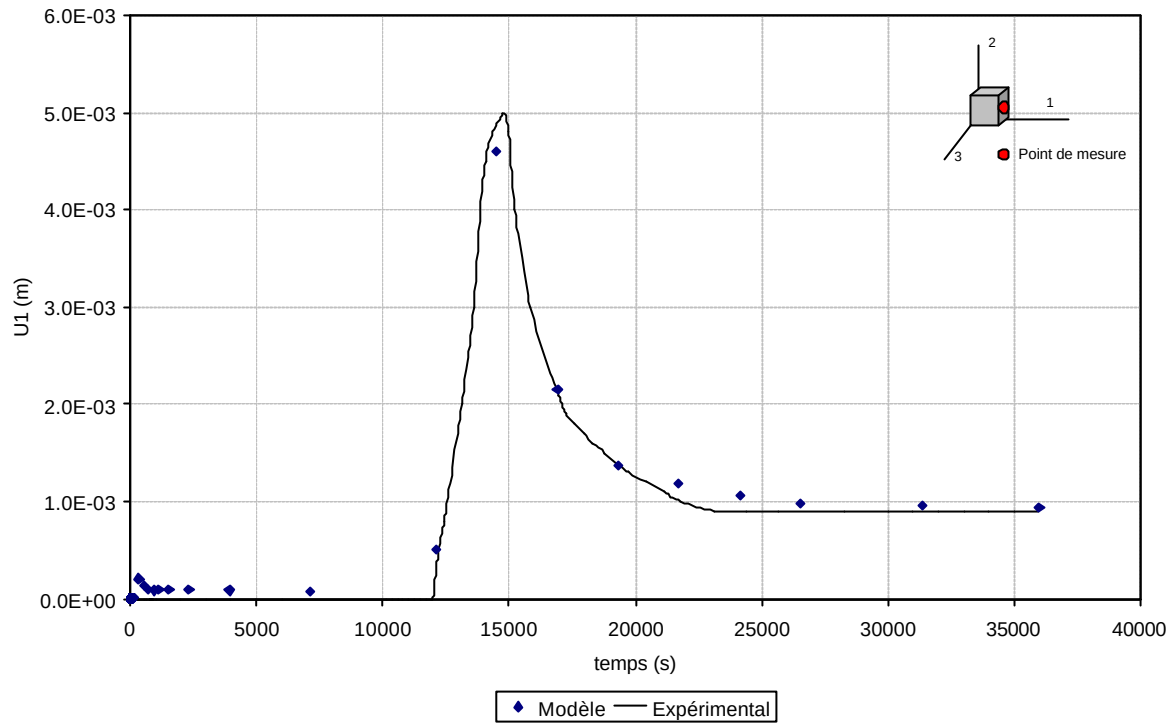


Figure 56. Déplacement de l'échantillon selon l'axe 1, en cours de congélation, en fonction du temps

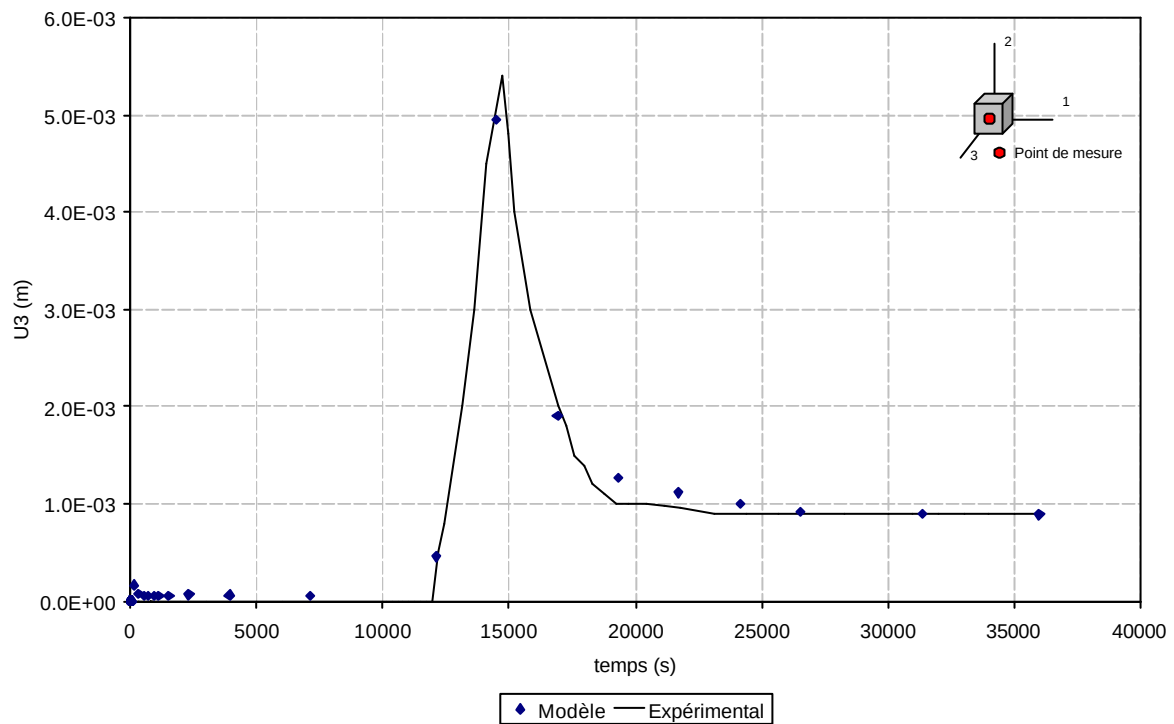


Figure 57. Déplacement de l'échantillon selon l'axe 3, en cours de congélation, en fonction du temps

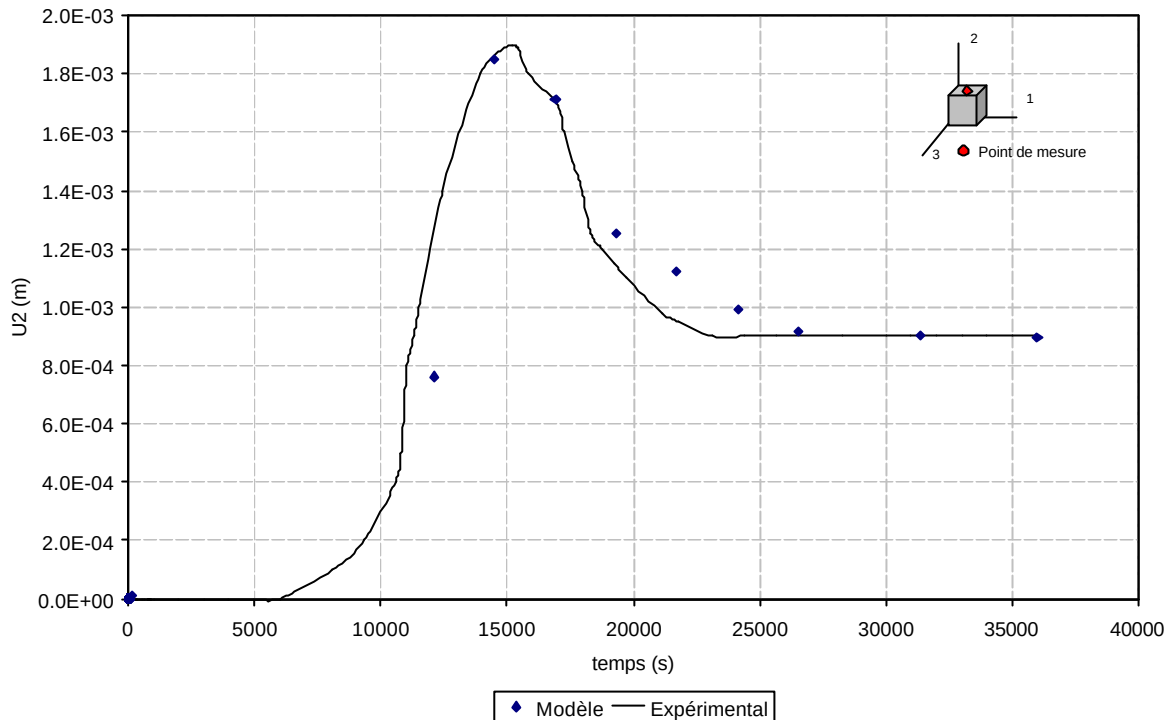


Figure 58. Déplacement de l'échantillon selon l'axe 2, en cours de congélation, en fonction du temps

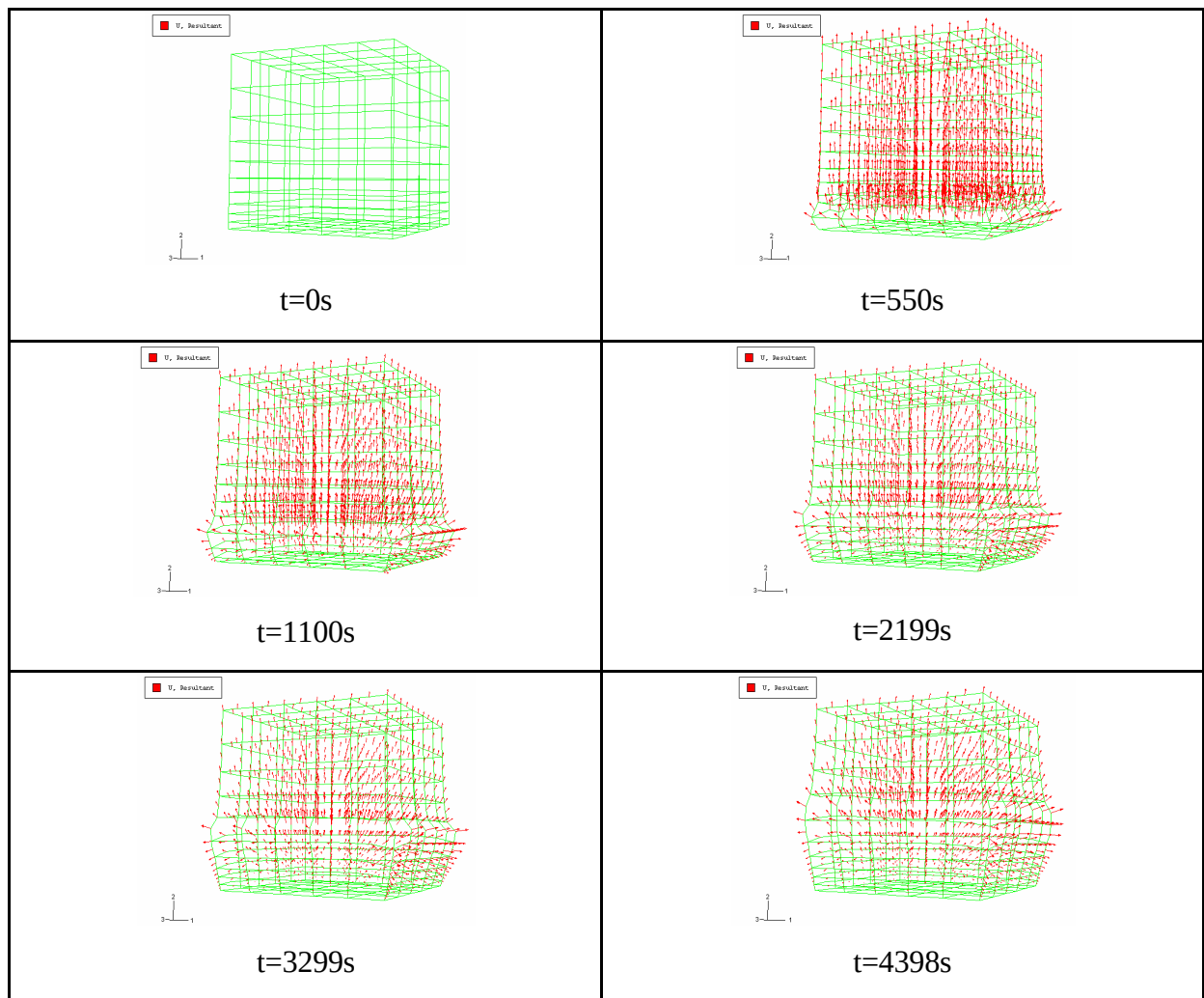
Nous constatons une bonne adéquation entre les mesures expérimentales et les valeurs obtenues numériquement. Dans les deux cas, les déplacements selon les axes 1 et 3 sont identiques (symétrie). Du fait de la condition d'encastrement inférieur, les simulations numériques proposent un déplacement moins important sur l'axe 2, ce qui est vérifié expérimentalement. Même si les écarts entre mesures expérimentales et simulation sont plus importants dans ce cas, nous supposons par la suite l'hypothèse d'encastrement valide pour toute simulation

II. Etude d'un système simple monocouche (cas A)

Le système simulé dans cette partie est identique à celui utilisé pour la validation du modèle sous ABAQUS[®] c'est-à-dire une structure plaque de Tylose[®] encasté sur la face inférieure avec une température variable en fonction du temps. Les autres faces sont isolées thermiquement et libres de leur mouvement. Du fait des axes de symétrie, seul un quart de la structure globale est simulé.

II.1. Evolution de la contrainte et du déplacement en différents points de la structure

Après une phase de latence (qui correspond à une température constante) on observe une forte évolution du paramètre U. Cette évolution correspond au passage du front de congélation à ce point (Figure 59). Après le passage du front de congélation, U décroît rapidement pour se stabiliser à une valeur de l'ordre de quelques millimètres. Cette valeur finale est du même ordre de grandeur que la variation de dimension mesurée en fin de congélation sur l'échantillon.



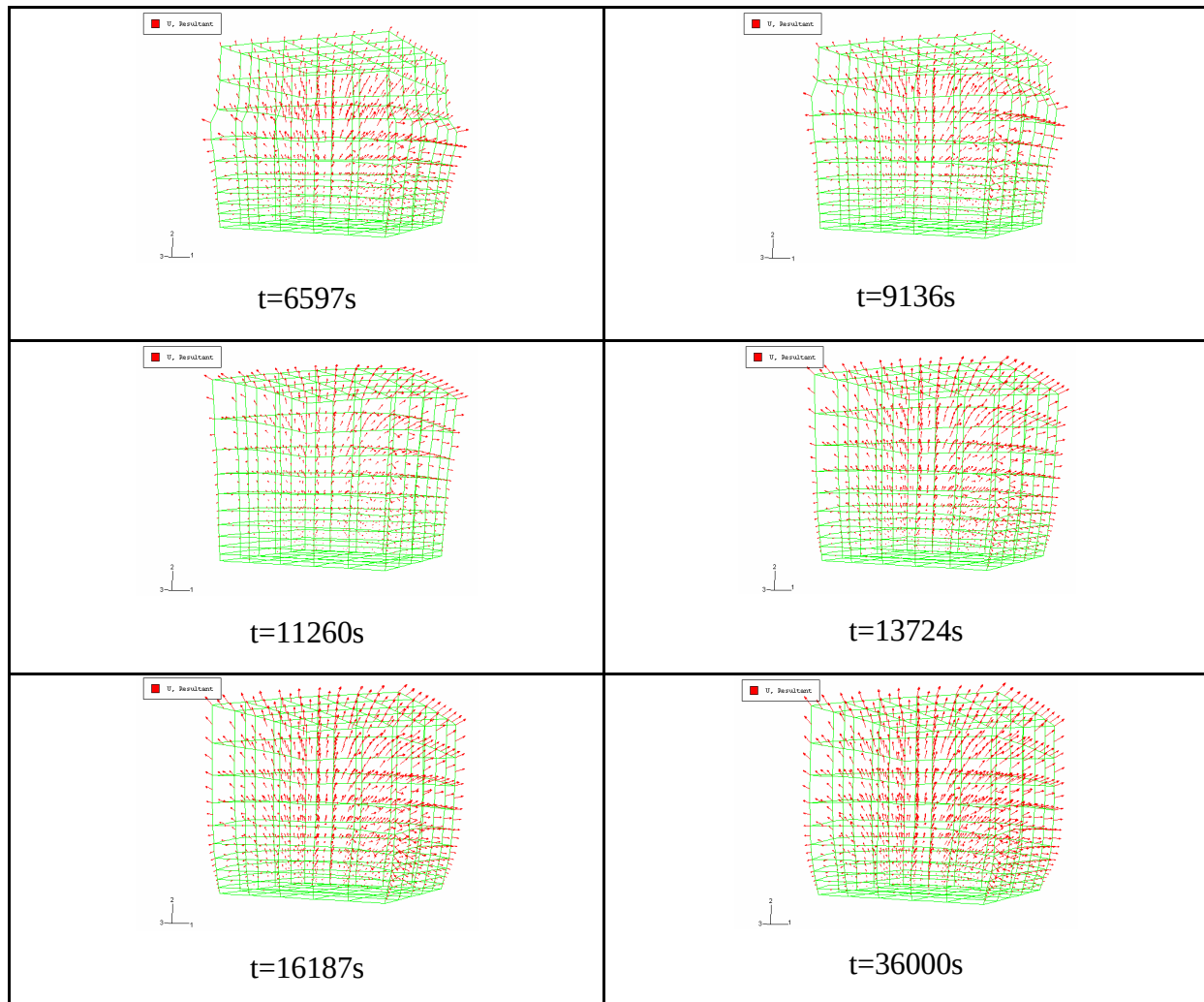


Figure 59. Evolution du déplacement U en à différents instants de la congélation d'une plaque de Tylose®.

La Figure 60 montre l'évolution de la contrainte S_{11} (perpendiculaire au flux thermique) à un point situé au centre de l'échantillon. Tant que la température est inférieure à la température de congélation commençante, la contrainte est légèrement positive et devient brusquement négative (-0,21MPa). Cette contrainte compressive est due à la congélation de la couche inférieure. En effet, cette couche gonfle et souhaite bouger librement. Cependant elle est rattachée à une couche supérieure. Cette couche est alors en compression. Une fois la température de congélation commençante atteinte la contrainte est soulagée et devient alors positive. En effet la formation de cristaux induit une expansion du matériau d'où des contraintes en tension au sein de l'échantillon. La contrainte tend ensuite à devenir nulle en fin de congélation du fait de l'uniformisation de la température dans l'échantillon.

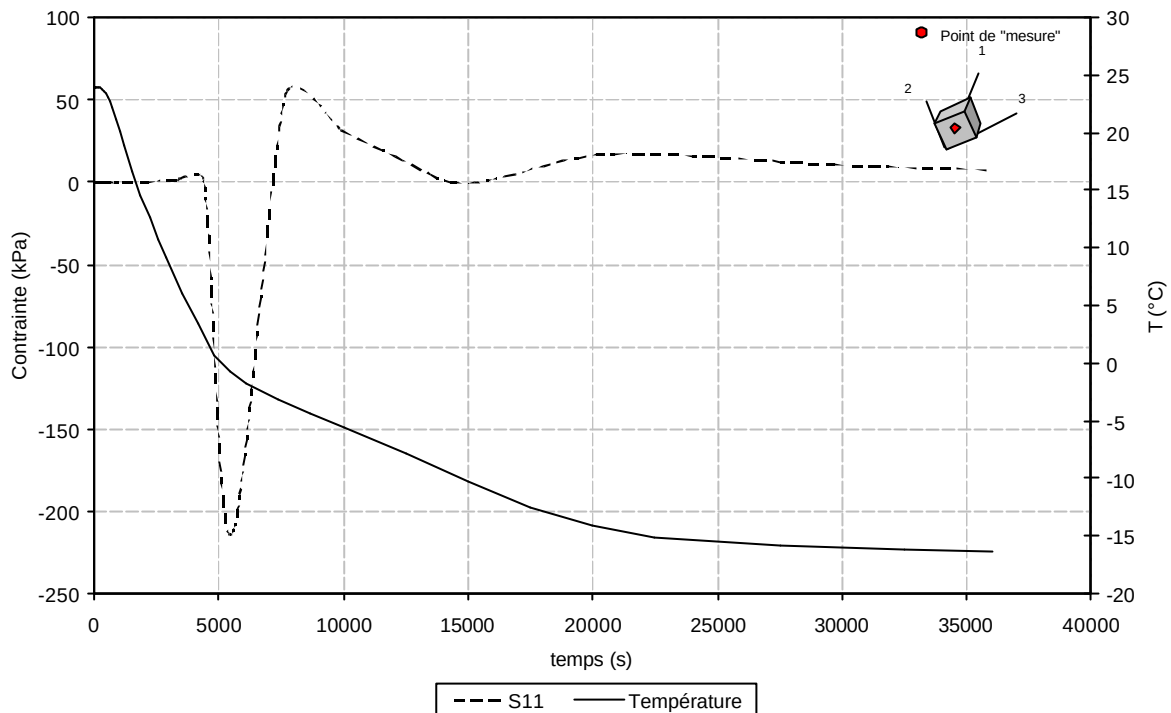


Figure 60. Variation de la contrainte S_{11} et de la température en fonction du temps.

L'évolution de la contrainte S_{22} (parallèle au flux thermique) est donnée en Figure 61. Avant d'atteindre la température de congélation, la contrainte est légèrement compressive. Lors du passage du front de congélation la structure devient en tension pour atteindre une valeur maximale de l'ordre de 20kPa. Cette valeur maximale est très inférieure à la valeur maximale (en valeur absolue) de la contrainte S_{11} . Après le passage du front de congélation, la contrainte S_{22} devient alors compressive.

On peut noter, sur les Figure 61, Figure 62 et Figure 63, la présence de légères perturbations de la contrainte. Ces perturbations semblent être liées à la cinétique de refroidissement. En effet, elles surviennent à des temps correspondant à une variation de la pente de la courbe température (Figure 64). Cet effet pourrait être différent dans le cas d'un couplage fort entre le problème thermique et le problème mécanique dans lequel nous ne prenons pas en compte l'effet de la mécanique sur le champ de température. Il est en partie dû à la non linéarité des coefficients mécaniques en fonction de la température, et de l'interpolation des valeurs sur plusieurs nœuds.

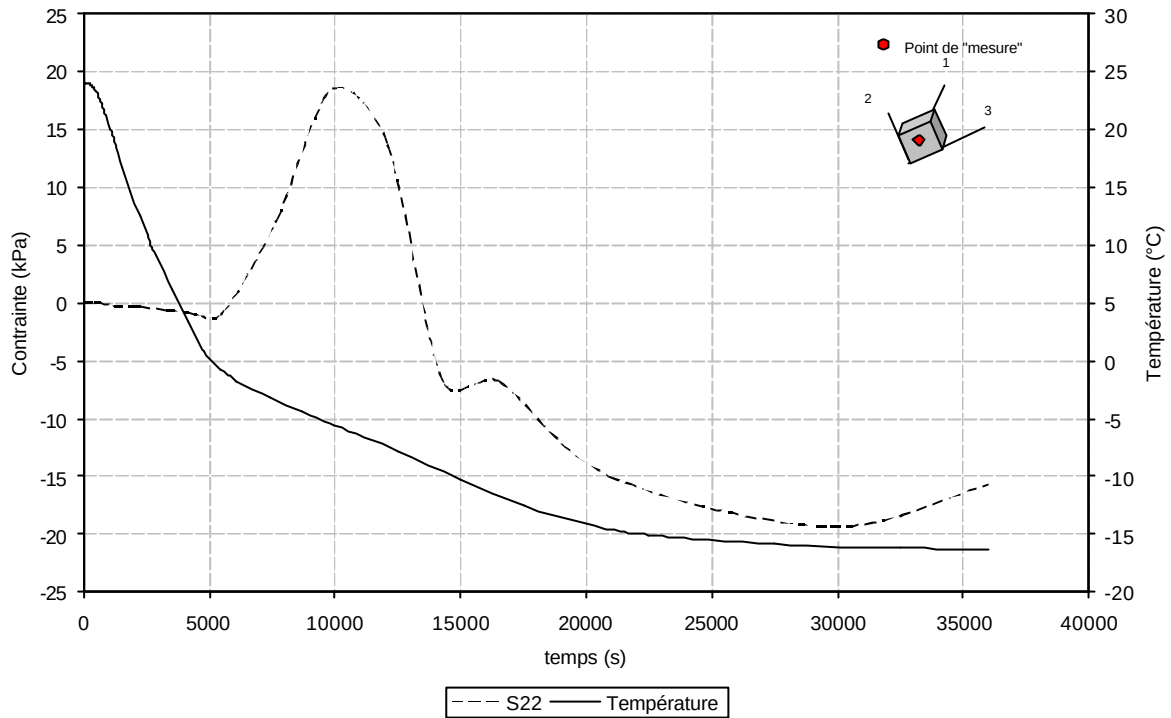


Figure 61. Variation de la contrainte S_{22} et de la température en fonction du temps au centre de l'échantillon

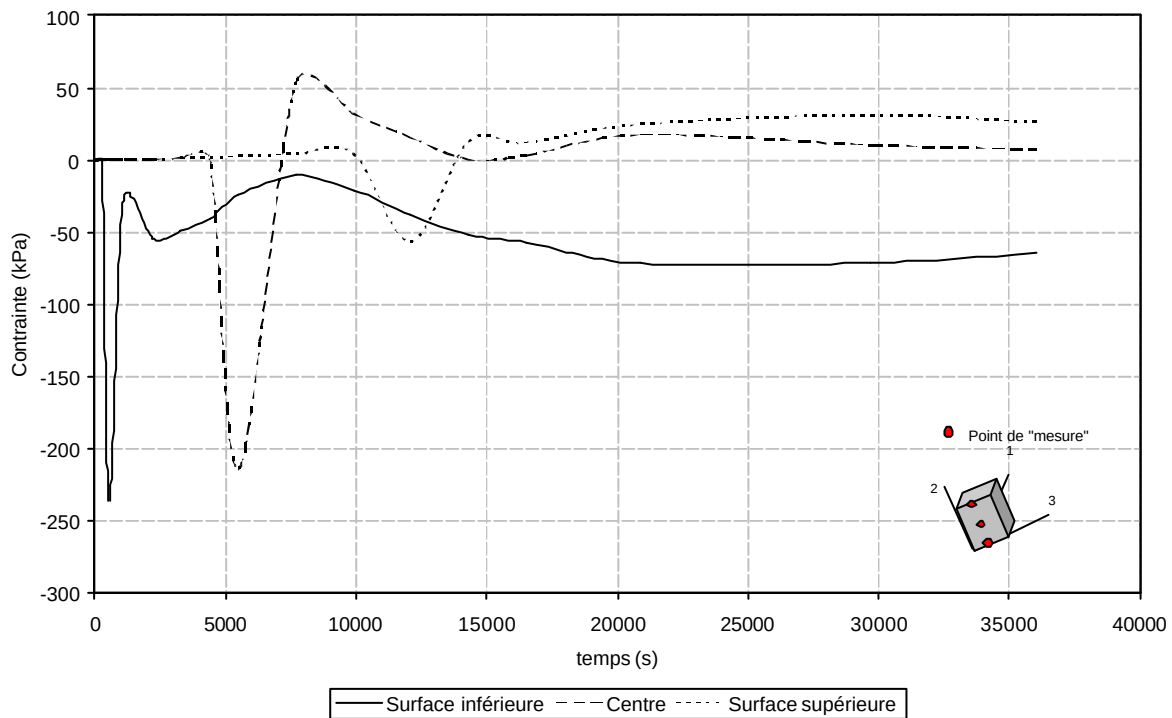


Figure 62. Evolution de la contrainte (S_{11}) en fonction du temps, pour trois positions dans l'échantillon : proche de la surface inférieure, au centre et proche de la surface supérieure

De fait de la condition d'encastrement en surface, il semble logique que la contrainte compressive maximale se situe à ce niveau (Figure 62) concernant la contrainte S_{11} . Le front de congélation avançant au sein de l'échantillon, cette contrainte en fait autant et devient plus faible à proximité de la surface supérieure libre. Cette description est la même concernant la contrainte S_{22} . A la surface libre la contrainte S_{22} est très faible (max. de 1,5 kPa).

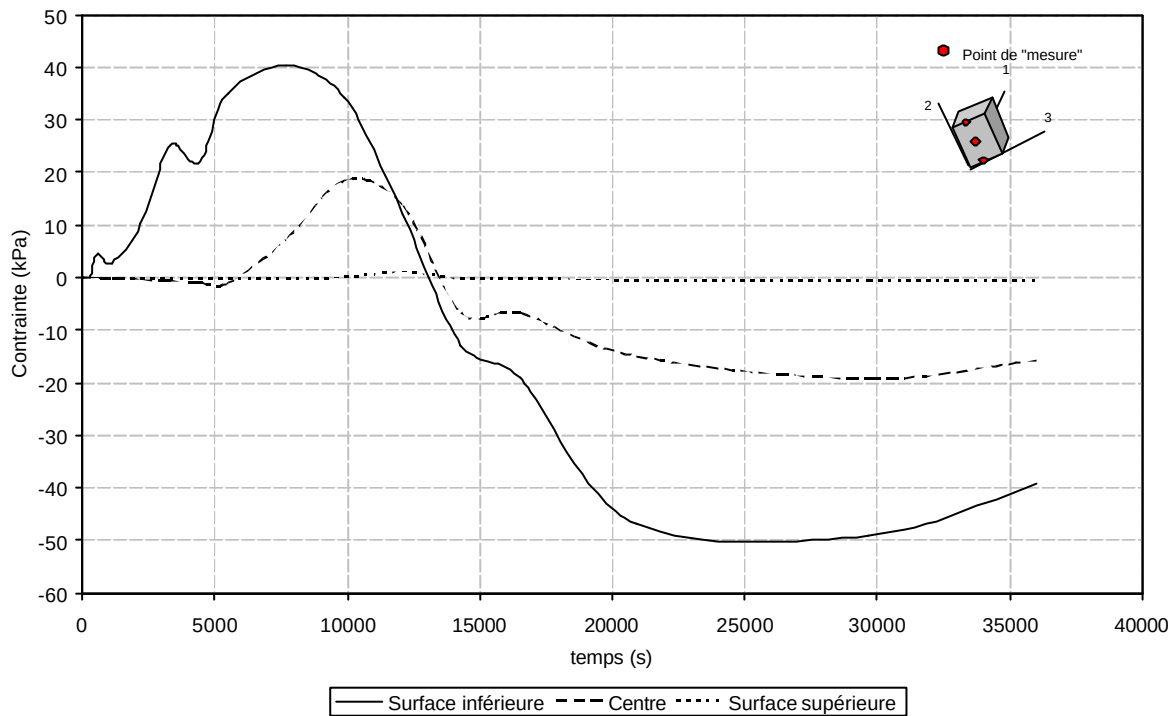


Figure 63. Evolution de la contrainte (S_{22}) en fonction du temps, pour trois positions dans l'échantillon : proche de la surface inférieure (5mm), au centre (25mm) et proche de la surface supérieure (45mm)

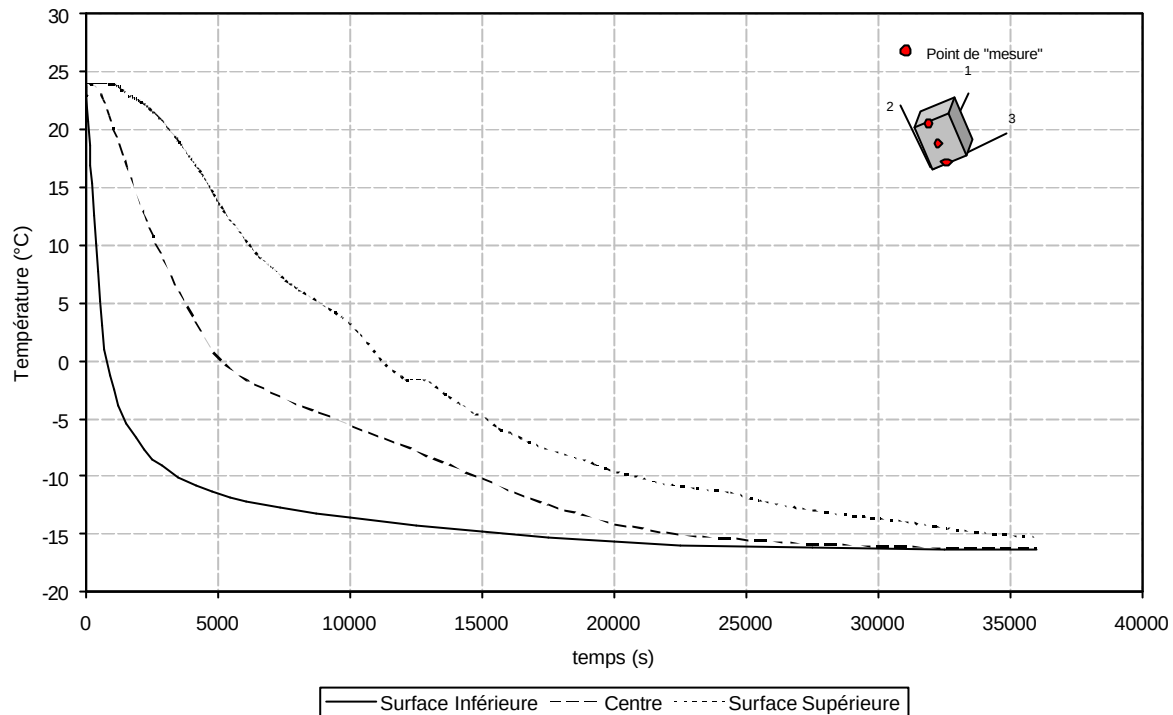


Figure 64. Evolution de la température en fonction du temps, pour trois positions dans l'échantillon : proche de la surface inférieure (5mm), au centre (25mm) et proche de la surface supérieure(45mm)

II.2. Etude de la sensibilité sur les propriétés mécaniques

Les différences entre la prédiction numérique et les observations expérimentales peuvent avoir diverses origines. Elles sont attribuées au mauvais recensement des phénomènes activés au sein du procédé et aux approximations inhérentes à la modélisation de ces phénomènes, ou encore aux imprécisions de mesures. Parmi tous les effets induits par ces causes qui justifient l'écart entre les résultats de simulation et les mesures expérimentales, un seul d'entre eux est ici analysé dans ce paragraphe.

Une étude particulière, portant sur l'influence des données d'entrées de la loi de comportement du système sur les résultats de simulation est ainsi proposée. L'objectif de cette étude est de pouvoir identifier l'effet des incertitudes de mesure liées à la pratique de l'acquisition expérimentale. Par ailleurs cette analyse de sensibilité numérique conduit à apprécier la nécessité du développement éventuel de nouveaux dispositifs de caractérisation. De plus, elle permettra de mettre en évidence les paramètres qui influencent le plus fortement les changements de volume de l'aliment en cours de congélation. Ceci sera important, à long

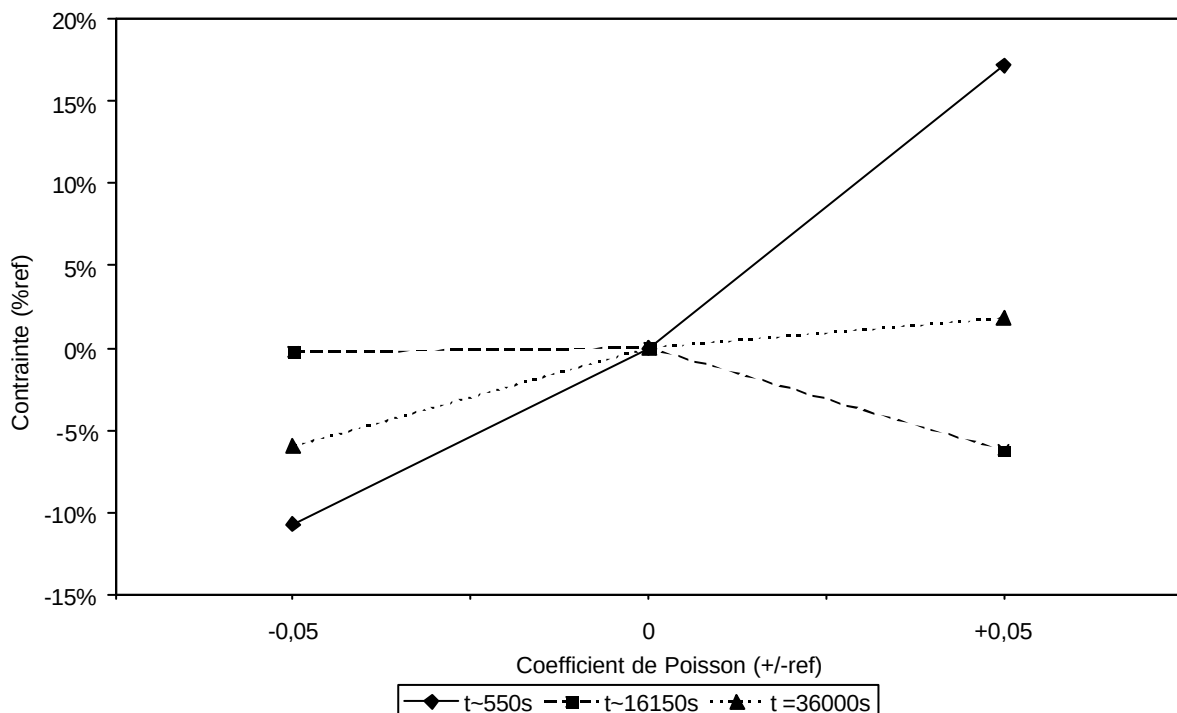
terme d'un point de vue industriel, afin de pouvoir modéliser correctement des aliments plus complexes, permettant de savoir sur quel(s) paramètre(s) doit porter l'effort expérimental.

Les évolutions des paramètres du modèle de comportement sont déterminées à une erreur près. Celle-ci est due en partie aux incertitudes de mesures expérimentales qui sont induites par la capacité des appareils de mesures. La fluctuation des paramètres peut également provenir des approximations inhérentes aux hypothèses émises lors de l'acquisition des mesures.

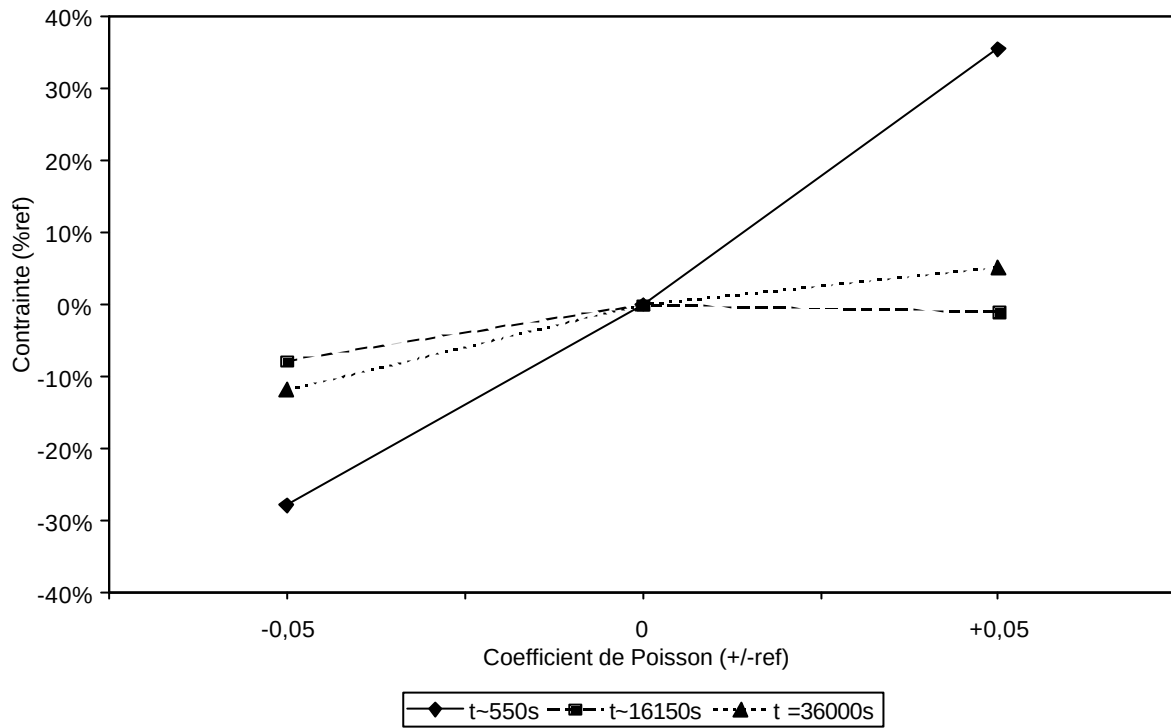
Afin d'observer la sensibilité aux paramètres choisis (i.e. le module d'Young, le coefficient de Poisson), il a été décidé de modifier chacune de ces évolutions. Cette méthode de variation est réalisée autour d'un cas déclaré comme référence. Les valeurs et évolutions choisies comme références correspondent aux données d'entrées des simulations numériques présentées au chapitre 2. Les écarts appliqués à chaque paramètre sont de l'ordre de grandeur des incertitudes de mesures.

Cette étude de sensibilité porte sur la géométrie la plus simple c'est-à-dire le cas A (congélation d'une plaque de Tylose®), en observant l'impact des paramètres sur la contrainte S_{22} et sur le déplacement U_2 en trois points de la géométrie et pour trois temps différents (Figure 65 et Figure 66 pour le coefficient de Poisson et les Figure 67 et Figure 68 pour le module d'Young).

a) Surface Inférieure



b) Centre



c) Surface Supérieure

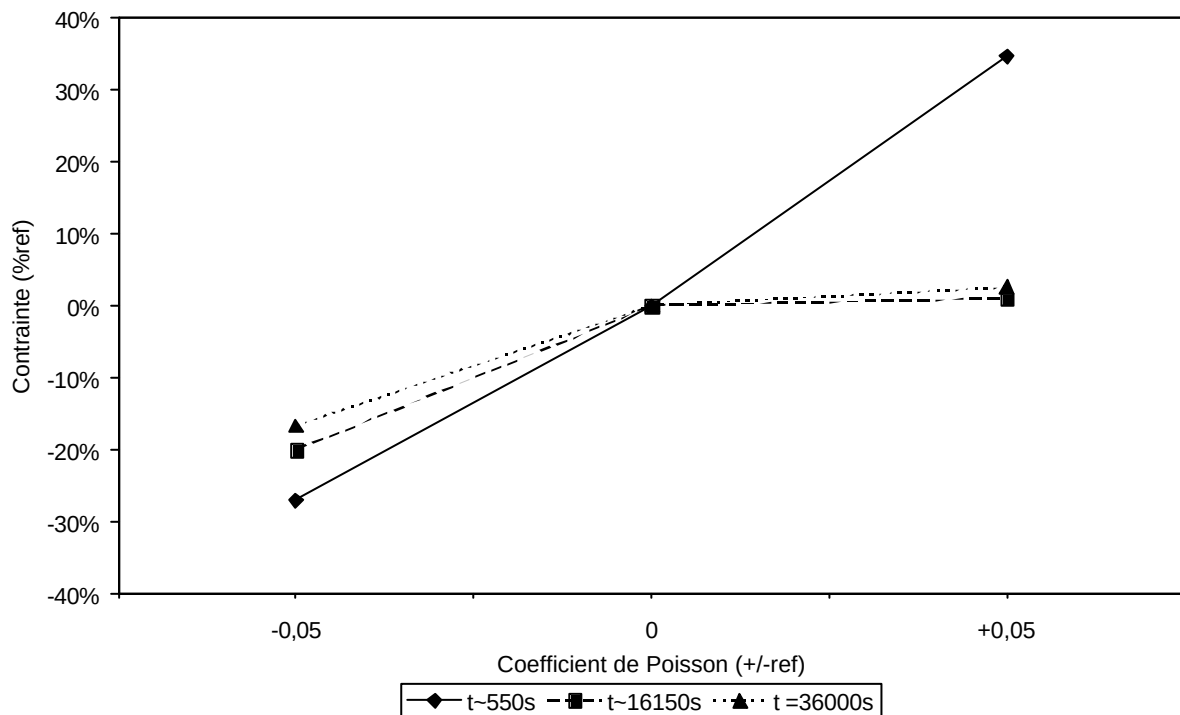
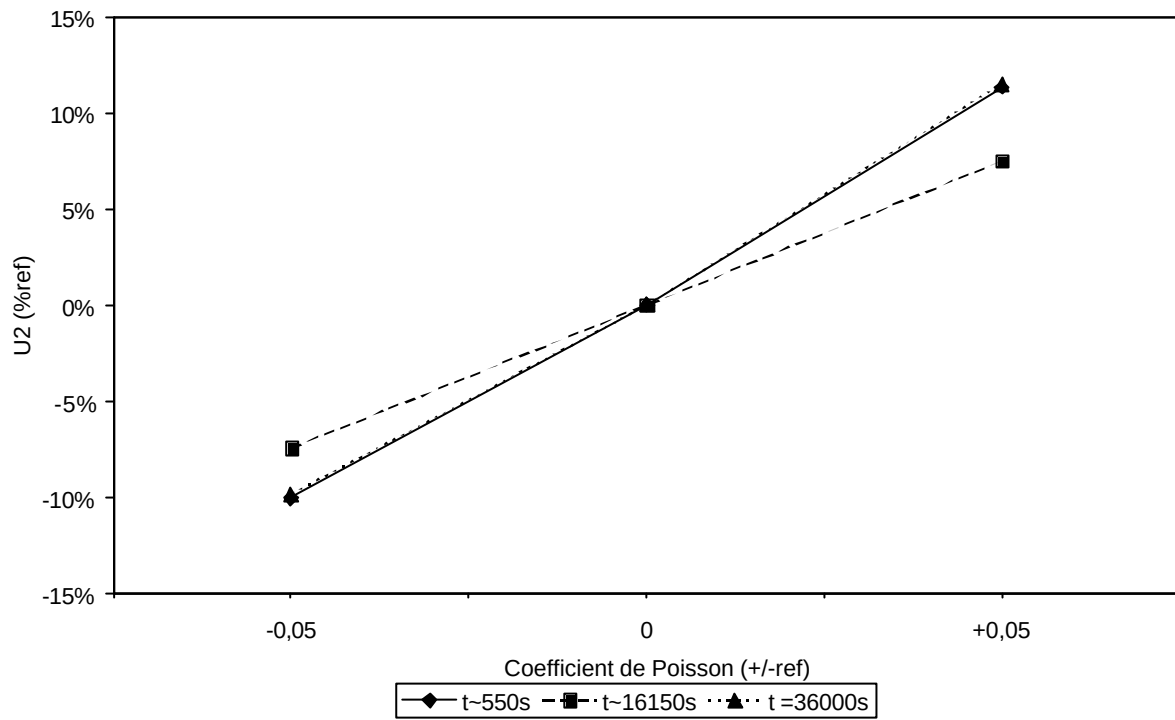
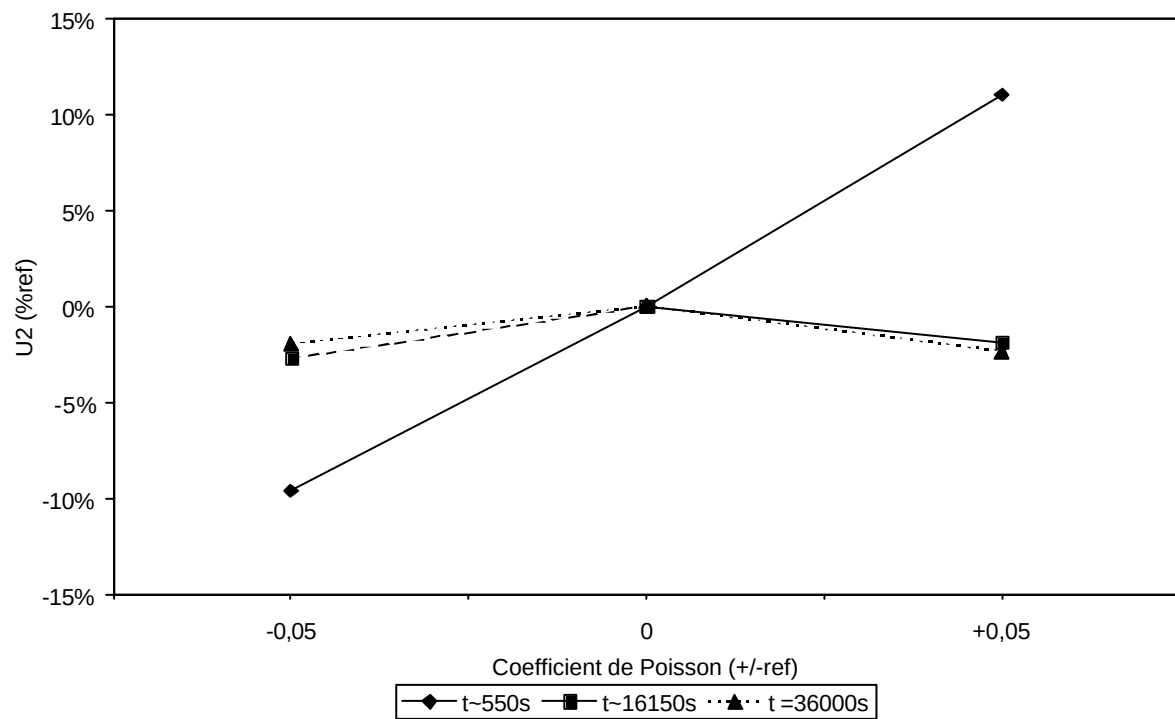


Figure 65. Variation de la contrainte (S_{22}) en fonction de la variation du coefficient de Poisson pour trois temps différents et trois positions a) surface inférieure (5mm) b) au centre (25mm) c) à la surface supérieure (45mm), de l'échantillon

a) Surface inférieure



b) Centre



c) Surface supérieure

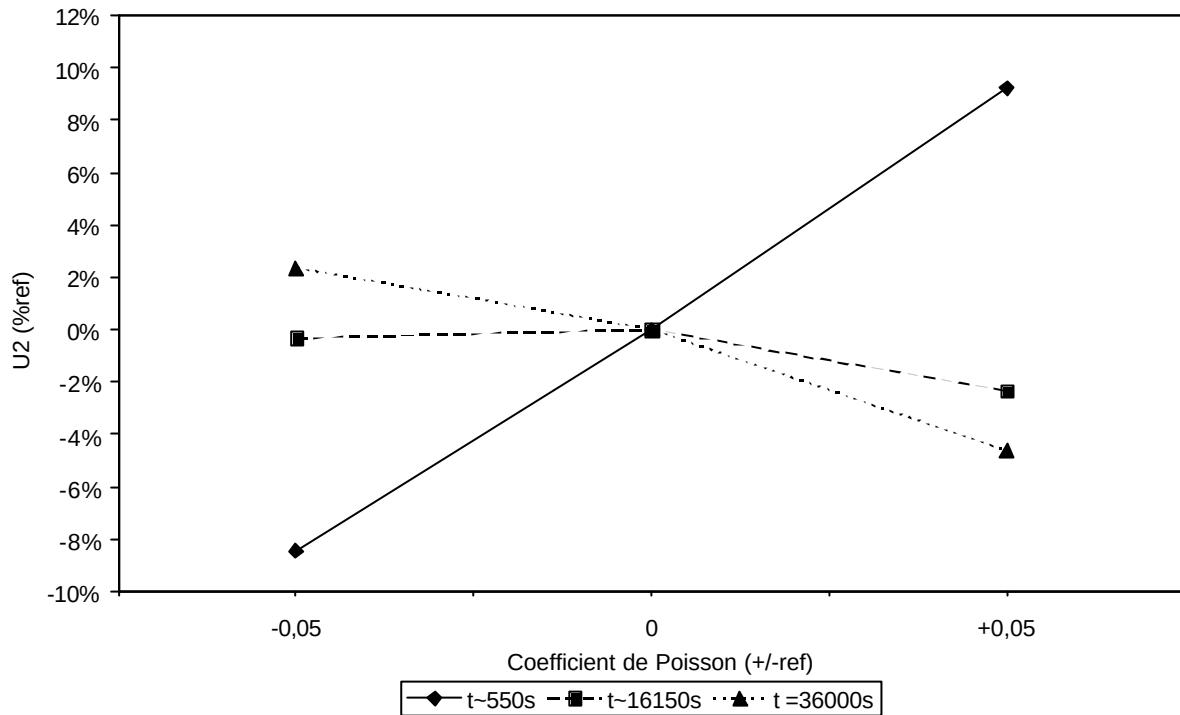
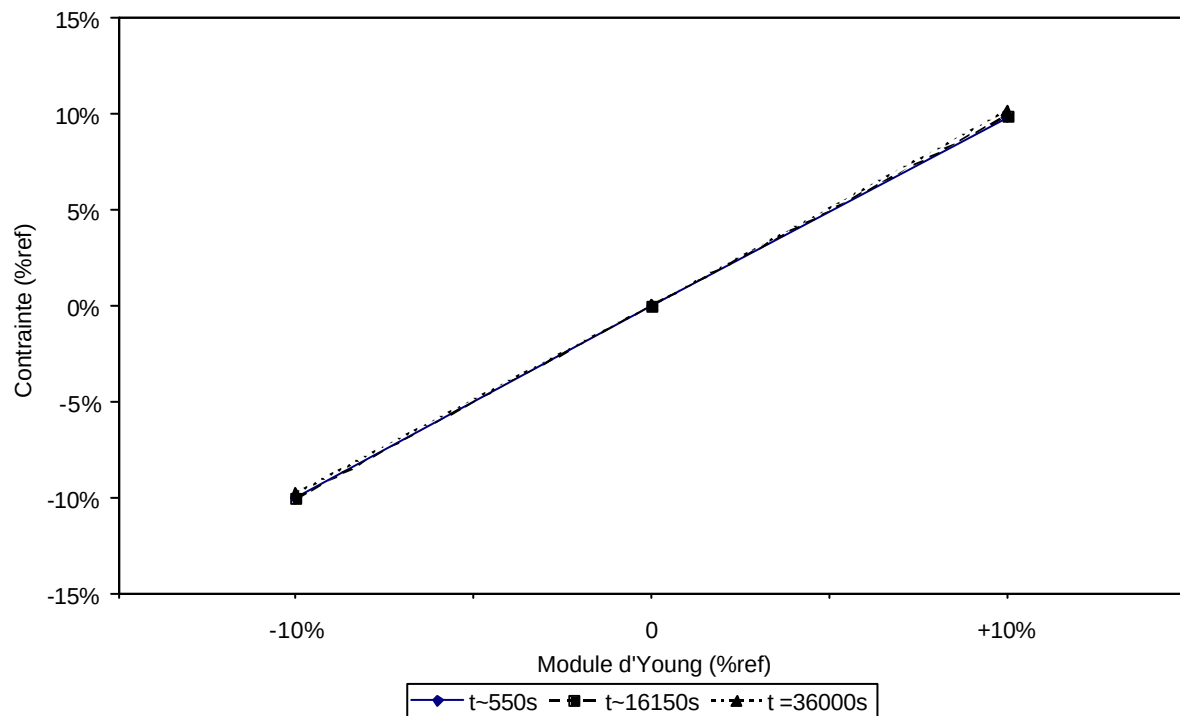
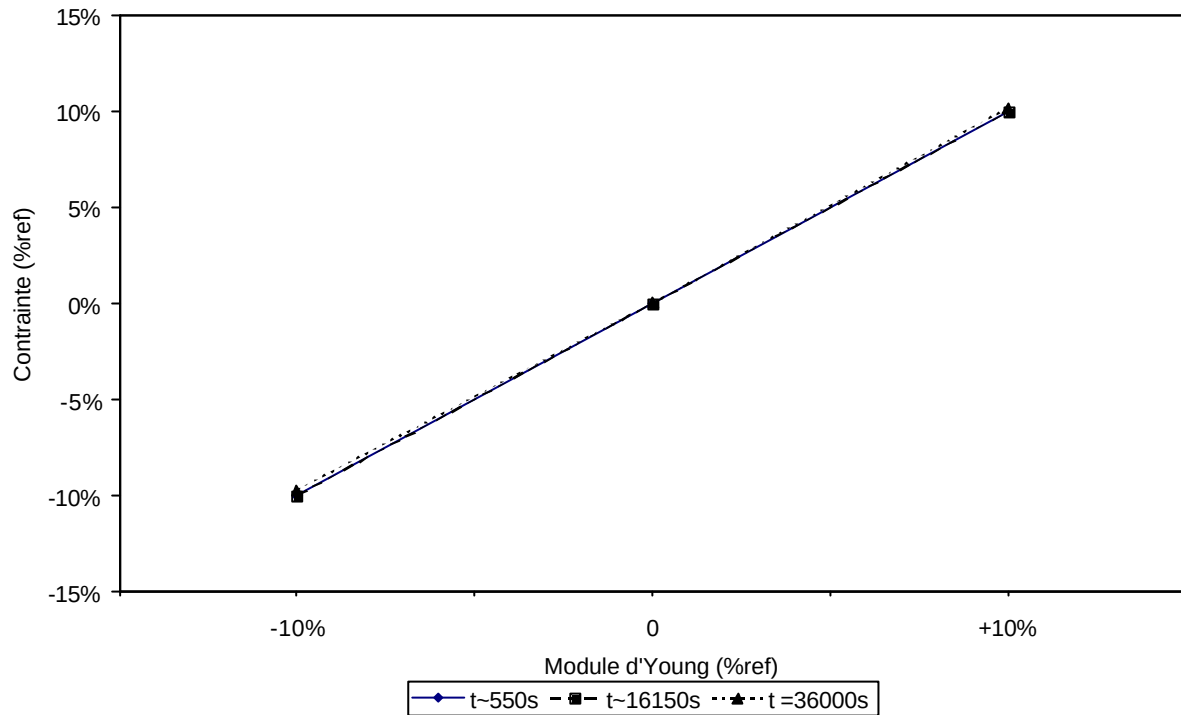


Figure 66. Variation du déplacement (U_2) en fonction de la variation du coefficient de Poisson pour trois temps différents et trois positions a) surface inférieure(5mm) b) au centre (25mm) c) à la surface supérieure (45mm), de l'échantillon

a) Surface Inférieure



b) Centre



c) Surface Supérieure

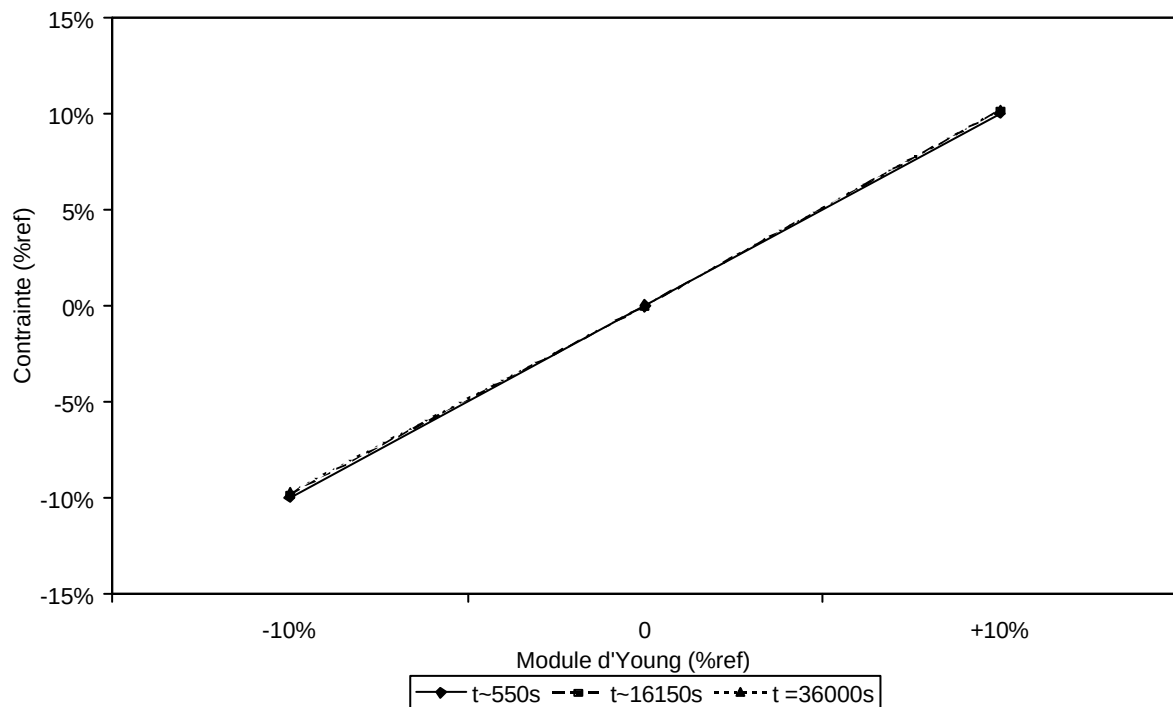
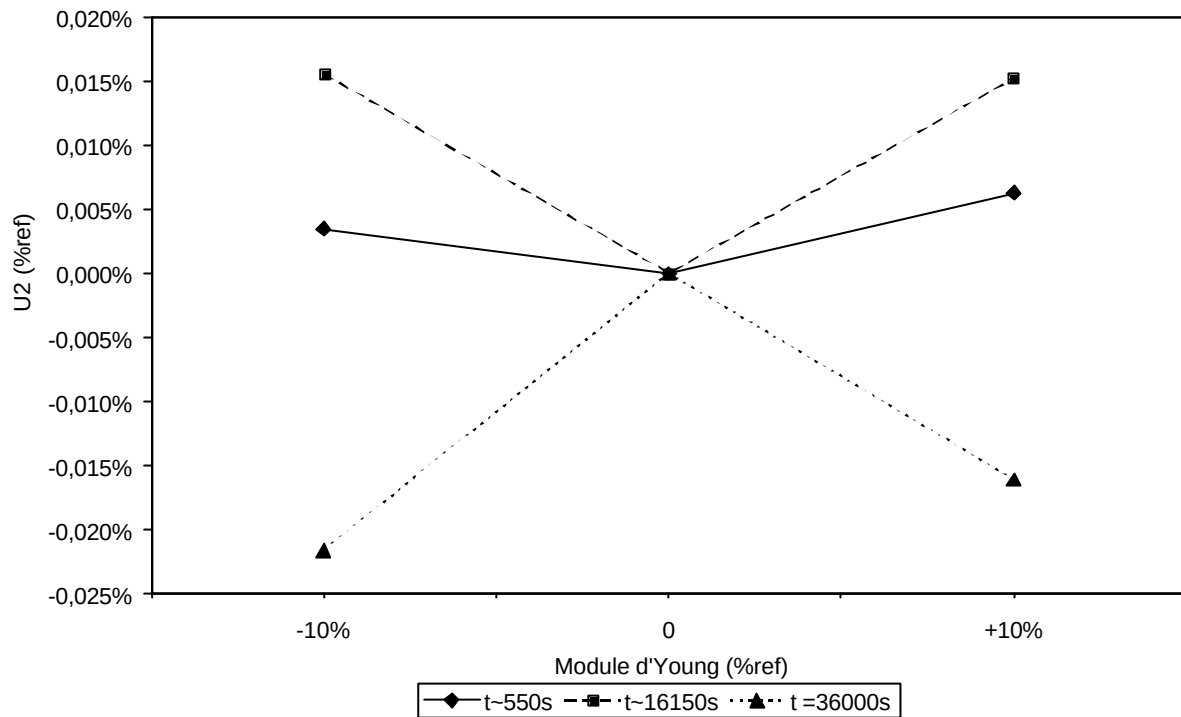
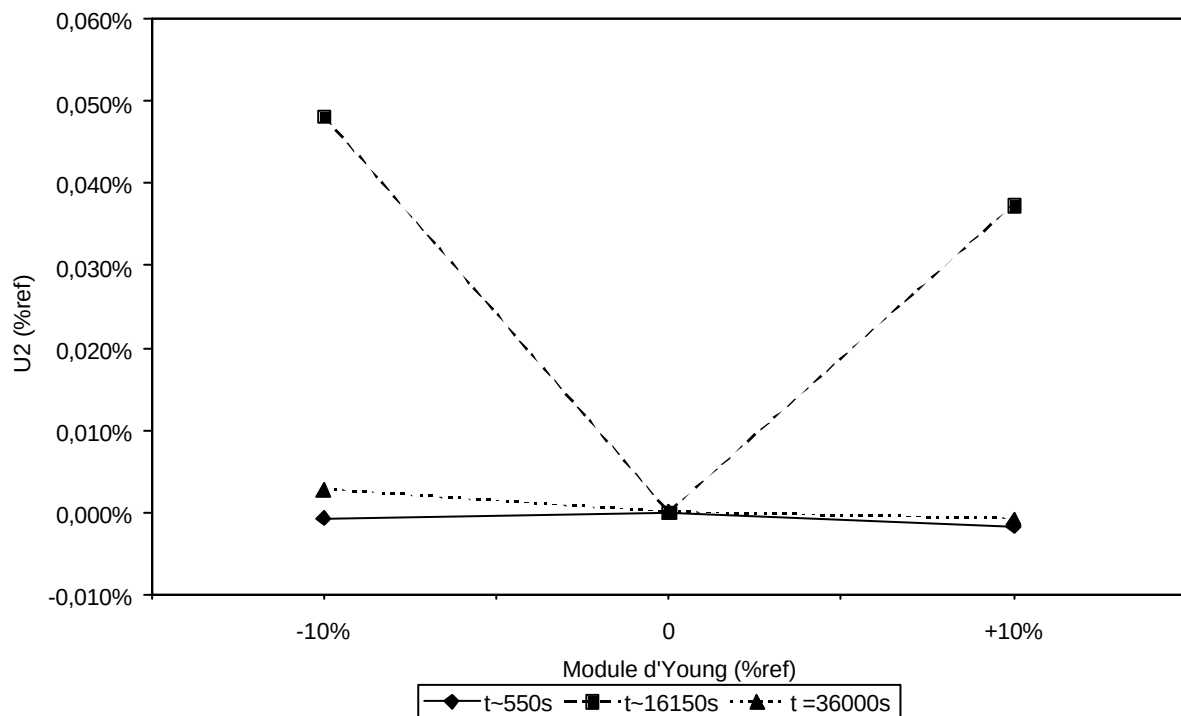


Figure 67. Variation de la contrainte (S_{22}) en fonction de la variation du module d'Young pour trois temps différents et trois positions a) surface inférieure (5mm) b) au centre (25mm) c) à la surface supérieure (45mm), de l'échantillon

a) Surface inférieure



b) Centre



c) Surface supérieure

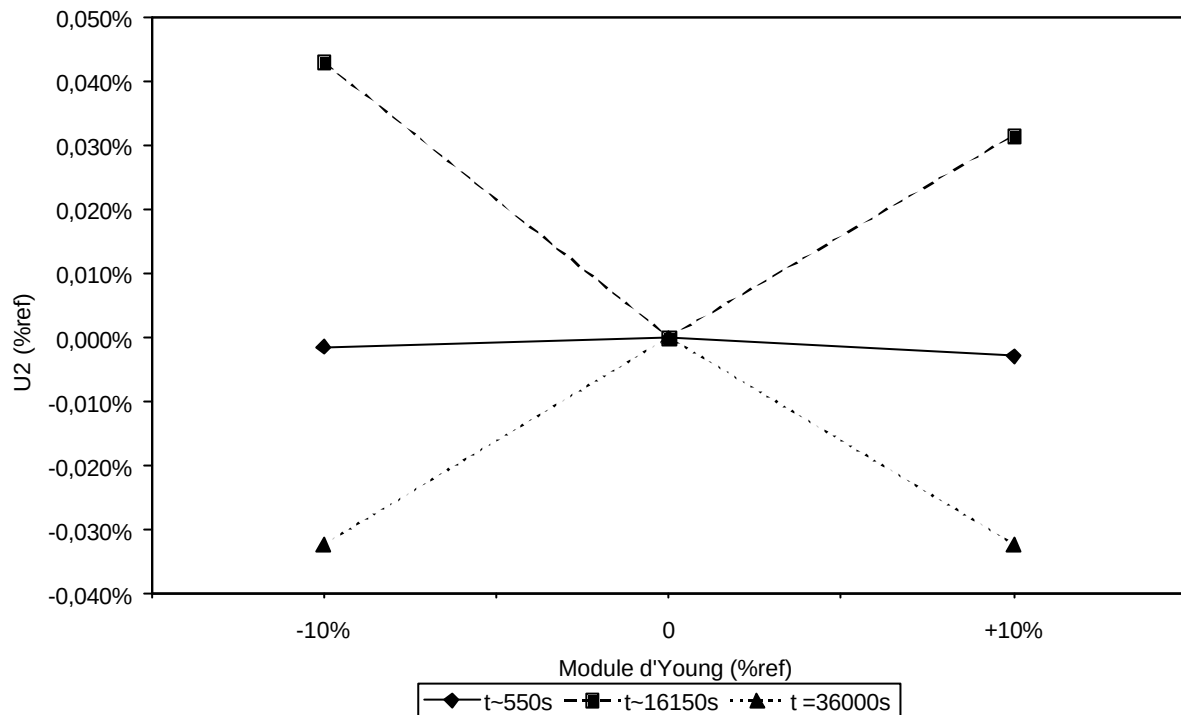


Figure 68. Variation du déplacement (U_2) en fonction de la variation du module d'Young pour trois temps différents et trois positions a) surface inférieure(5mm) b) au centre(25mm) c) à la surface supérieure(45mm), de l'échantillon

Concernant l'influence du coefficient de Poisson, il semble que l'effet soit maximal dès les premiers instants. Qualitativement, c'est à la surface inférieure que l'influence est la plus faible (de l'ordre de -10% et +16%) alors qu'elle est de l'ordre de $\pm 30\%$ dans les deux autres cas. Dans le cas du centre et de la surface supérieure, il y a un «croisement» des effets en fonction du temps. En effet, lors de la progression du temps, la variation par rapport à la référence de la contrainte passe par un minima au temps intermédiaire.

Un abaissement ou une augmentation du module d'Young de 10% entraîne le même effet ($\pm 10\%$) sur la contrainte S_{22} quelque soit le temps et le point de « mesure ».

A la vue des résultats, on peut conclure que le module d'Young n'a pas d'influence sur le déplacement U_2 (en valeur absolue inférieure à 0,02%). Une variation de $\pm 0,05$ sur le coefficient de Poisson entraîne une variation maximale en valeur absolue de 10% sur U_2 .

III. Etude d'un système complexe bicouche (cas B1 et B2)

Les systèmes complexes étudiés sont des structures avec deux couches, l'une de Tylose[®] et l'autre de chocolat. Le premier matériau est fortement hydraté et ses propriétés thermiques et mécaniques sont fortement dépendants de la température, à la différence du chocolat. La Tylose[®] est un matériau viscoélastique avec un coefficient de dilatation négatif (gonflement) qui est fonction de la température (avec la présence d'un pic autour de T_c). Le chocolat est élastique avec un coefficient de dilatation faible positif (contraction) indépendant de la température.

L'étude porte dans un premier temps sur une structure complexe plaque (B1). Dans un second temps sur une structure cylindrique (B2).

III.1. Cas du système B1 ou biplaque

Ce système correspond à un empilement d'une plaque de Tylose[®] et d'une plaque de chocolat. On impose sur la surface inférieure de la plaque inférieure (Tylose[®]) une température variable en fonction du temps. De plus, cette surface est encastree. Le contact entre les deux matériaux est parfait (i.e. pas de résistance thermique, pas de glissement ni de frottement). Les autres faces étant isolées thermiquement et libres de leur mouvement. Du fait des axes de symétrie, seul un quart de la structure globale est simulé.

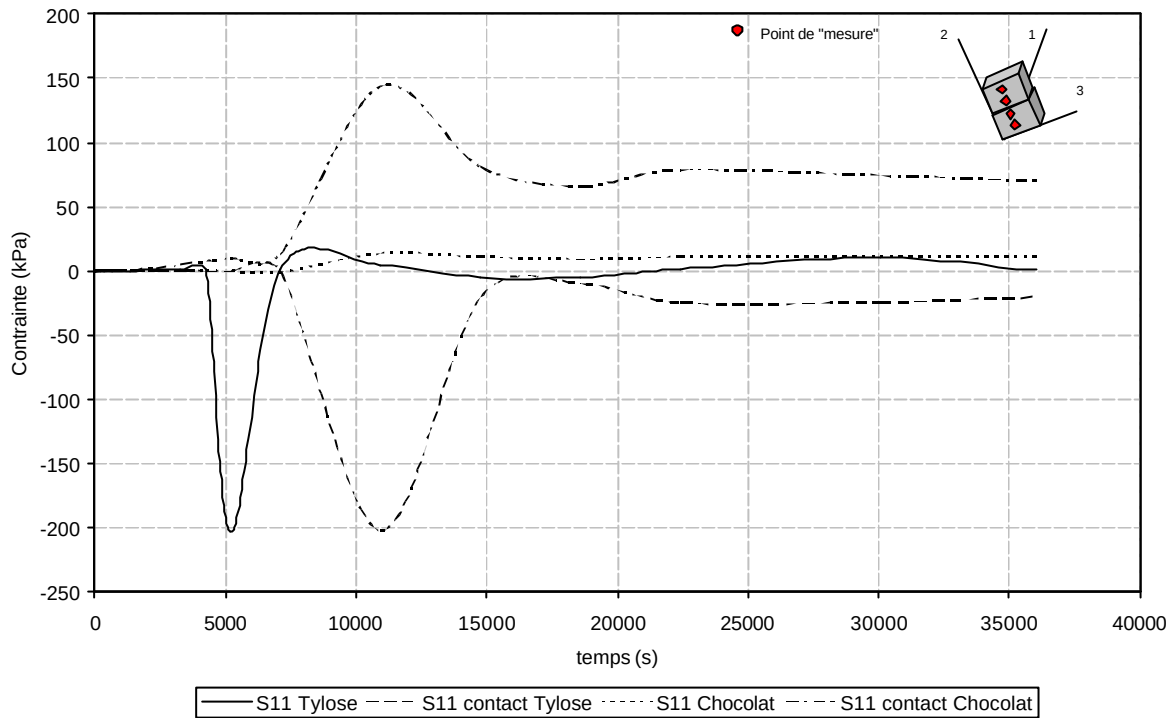


Figure 69. Evolution de la contrainte (S_{11}), en fonction du temps, au sein de l'échantillon de Tylose® (25mm) et de chocolat (75mm) ainsi qu'à proximité de l'interface (45 et 55mm)

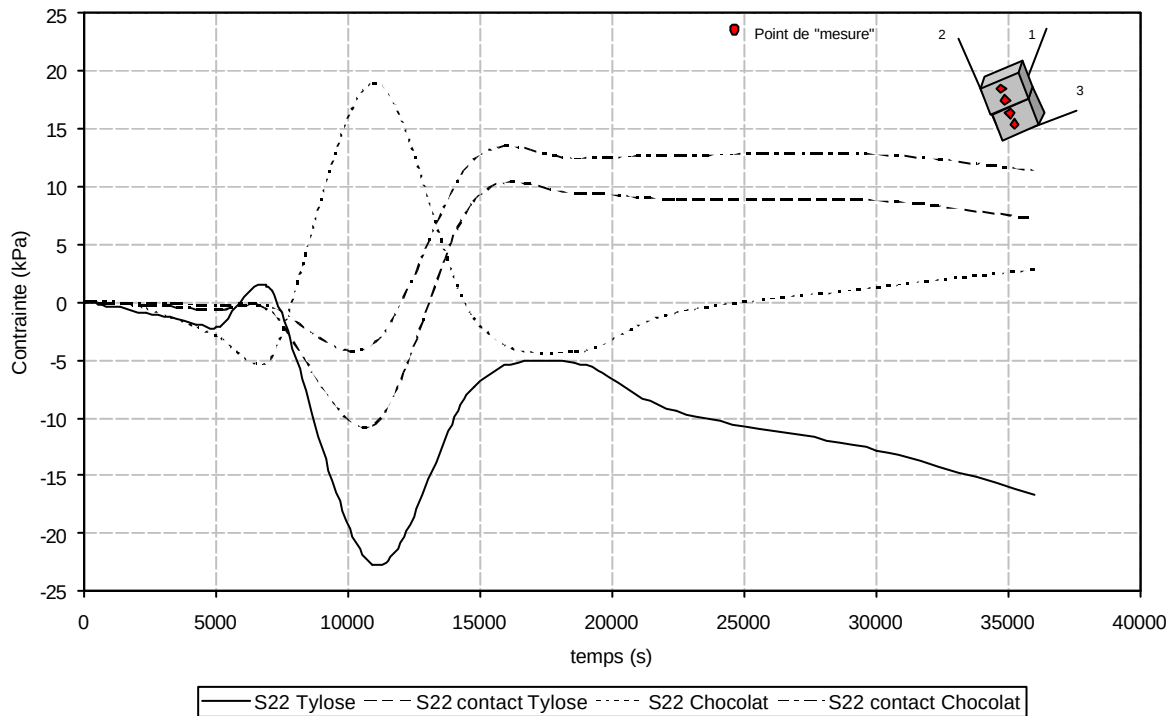


Figure 70. Evolution de la contrainte (S_{22}), en fonction du temps, au sein de l'échantillon de Tylose® (25mm) et de chocolat (75mm) ainsi qu'à proximité de l'interface (45 et 55mm)

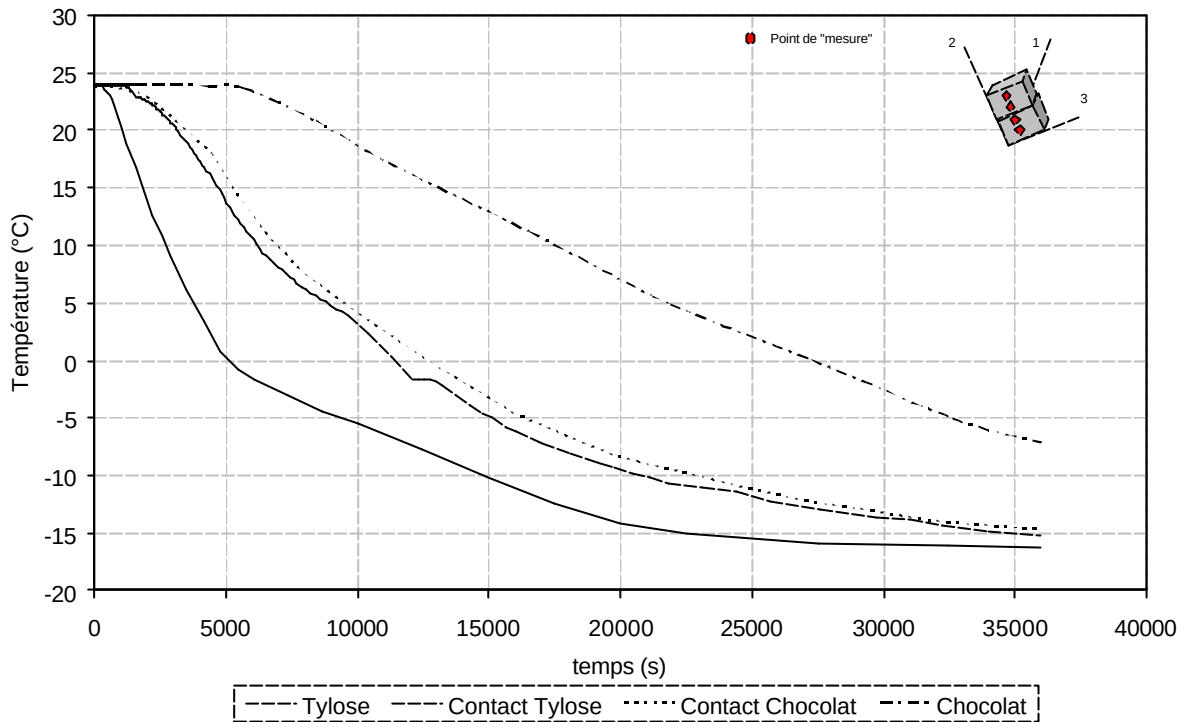


Figure 71. Evolution de la température, en fonction du temps, au sein de l'échantillon de Tylose® (25mm) et de chocolat (75mm) ainsi qu'à proximité de l'interface (45 et 55mm)

La Figure 69 et la Figure 70 montrent l'évolution de la contrainte S_{22} et S_{11} au sein de la Tylose® et du chocolat ainsi pour chaque sous système, à la proximité de l'interface. Dans les deux cas, les contraintes simulées dans la Tylose® pour un système bicouche sont les mêmes que celles simulées pour un échantillon de Tylose® simple. Concernant la contrainte perpendiculaire au flux thermique (S_{11}), on constate une contrainte en tension faible (max. 20 kPa) au sein du chocolat, alors qu'elle est plus élevée à proximité du contact. Ceci est dû à la condition de contact parfait imposée entre les deux matériaux. De plus le chocolat est un matériau qui se contracte lors de la diminution de température, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Ceci engendre donc une contrainte en tension, au centre de l'échantillon de la même manière que la contrainte est négative au sein de la Tylose®.

Concernant la contrainte parallèle au flux thermique (S_{22}), on constate une symétrie au sein du chocolat et de la Tylose® autour de -5 kPa.

La Figure 72 montre bien qu'en fin de congélation, la contrainte est maximale au niveau de l'interface Tylose®/chocolat ainsi qu'à la surface inférieure.

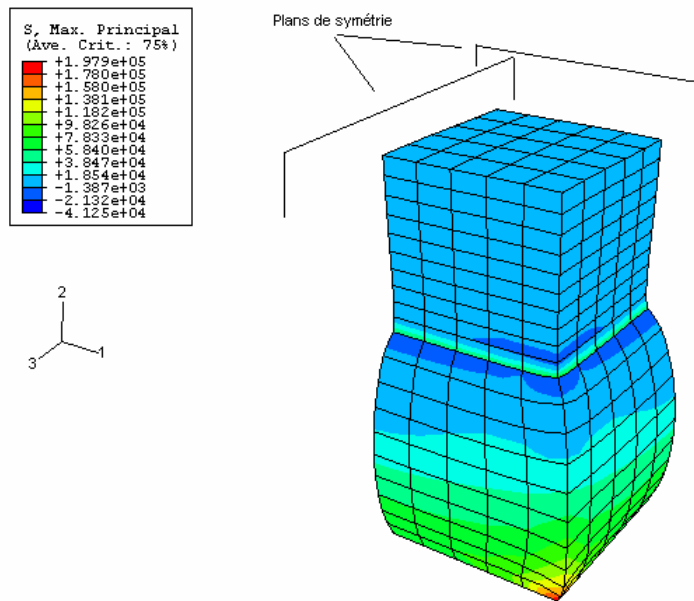


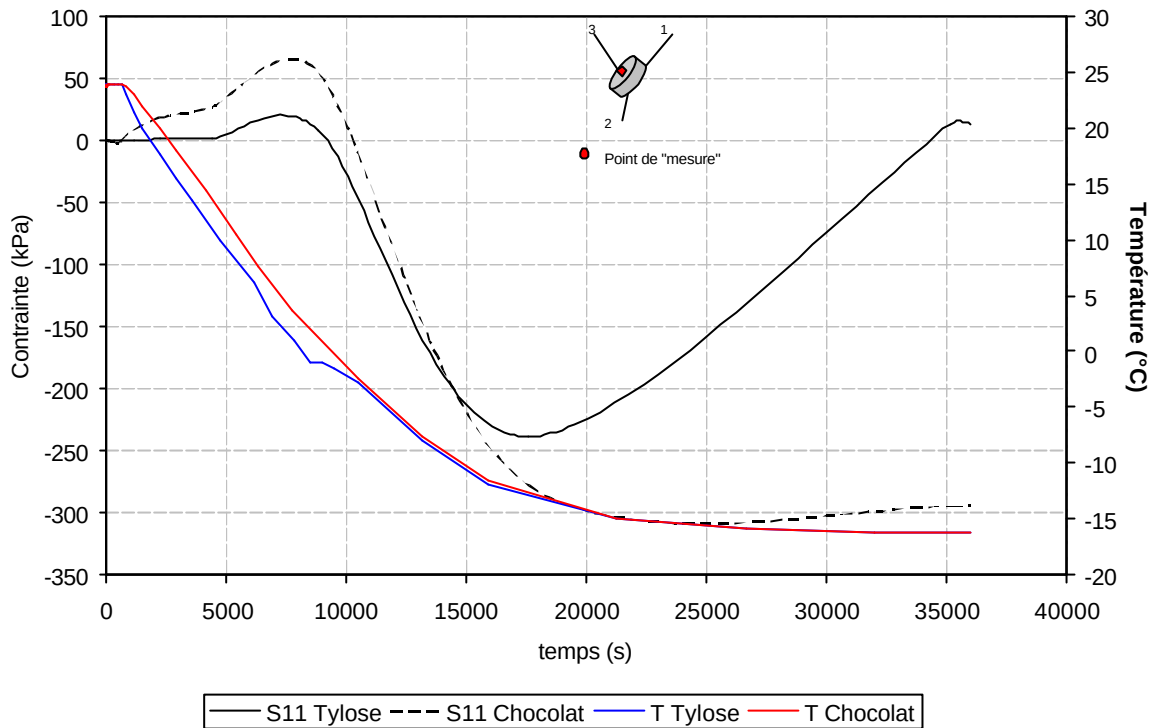
Figure 72. Champs de contrainte au sein de la structure en fin de la congélation

III.2. Cas du système B2 ou cylindres imbriqués

Le système B2 représente un cylindre de Tylose® avec un enrobage cylindrique de chocolat. On impose une condition aux limites sur la surface inférieure de tout le système avec une température variable en fonction du temps. Une condition d'encastrement est également imposée sur cette surface. L'interface entre les deux produits est un contact parfait (pas de résistance thermique, pas glissement ni de frottement).

A l'inverse d'un échantillon de Tylose® seul ou empilé, la contrainte S_{11} est, dans le cas d'un enrobage tout d'abord en compression puis en traction (Figure 73). Cette inversion provient de l'enrobage de chocolat qui forme une « coquille » autour de la Tylose®. Par contre l'évolution de la contrainte dans le sens du flux (S_{22} dans le cas A et B1 et S_{33} dans le cas B2) est la même quelque soit la structure étudiée. Dans le cas des cylindres imbriqués la valeur maximale pour cette contrainte est de l'ordre de 55kPa pour la Tylose® (Figure 75).

a)



b)

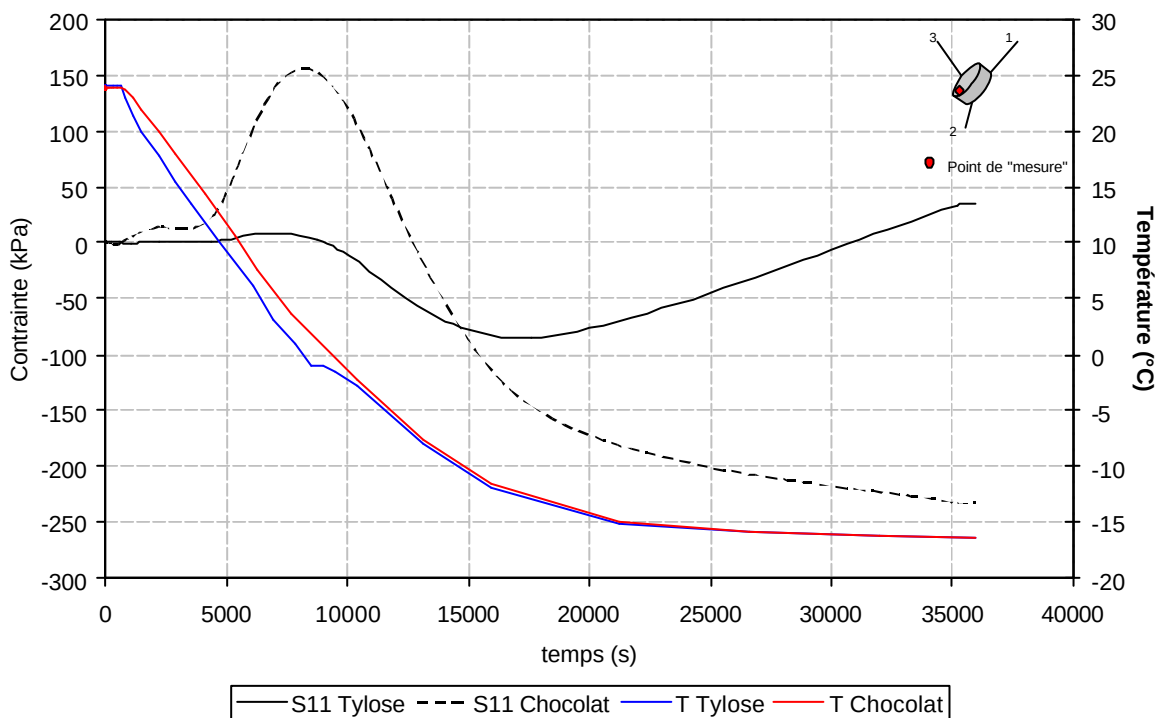
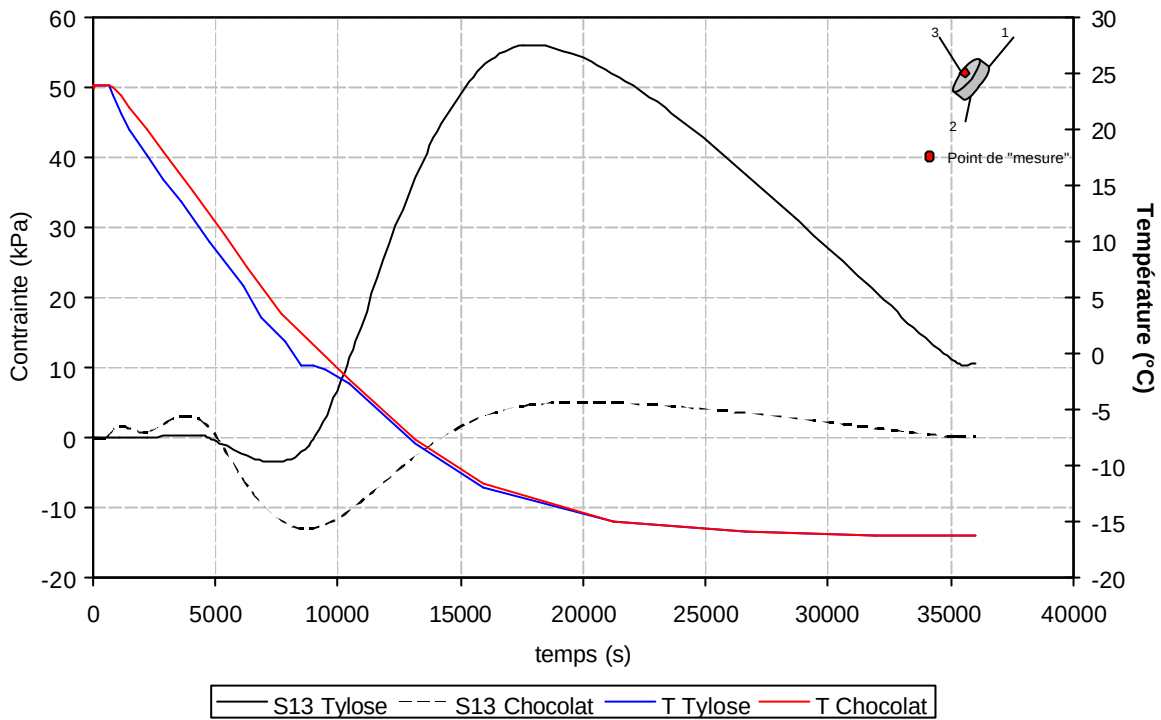


Figure 73. Evolution de la contrainte (S_{11}) et de la température sur les surfaces extérieures du cylindre de Tylose® (contrainte en trait plein et température en bleue) et l'enrobage de chocolat (contrainte en trait pointillée et température en rouge) en fonction du temps, pour un point situé a) au centre ; b) sur la circonférence

a)



b)

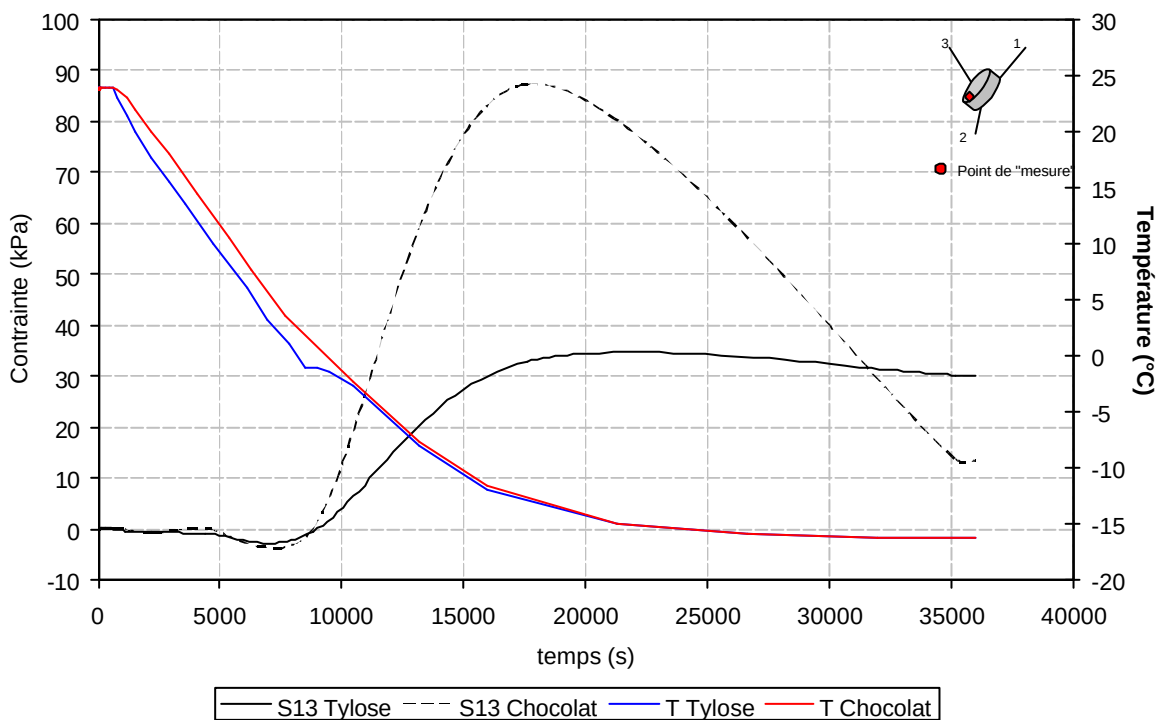
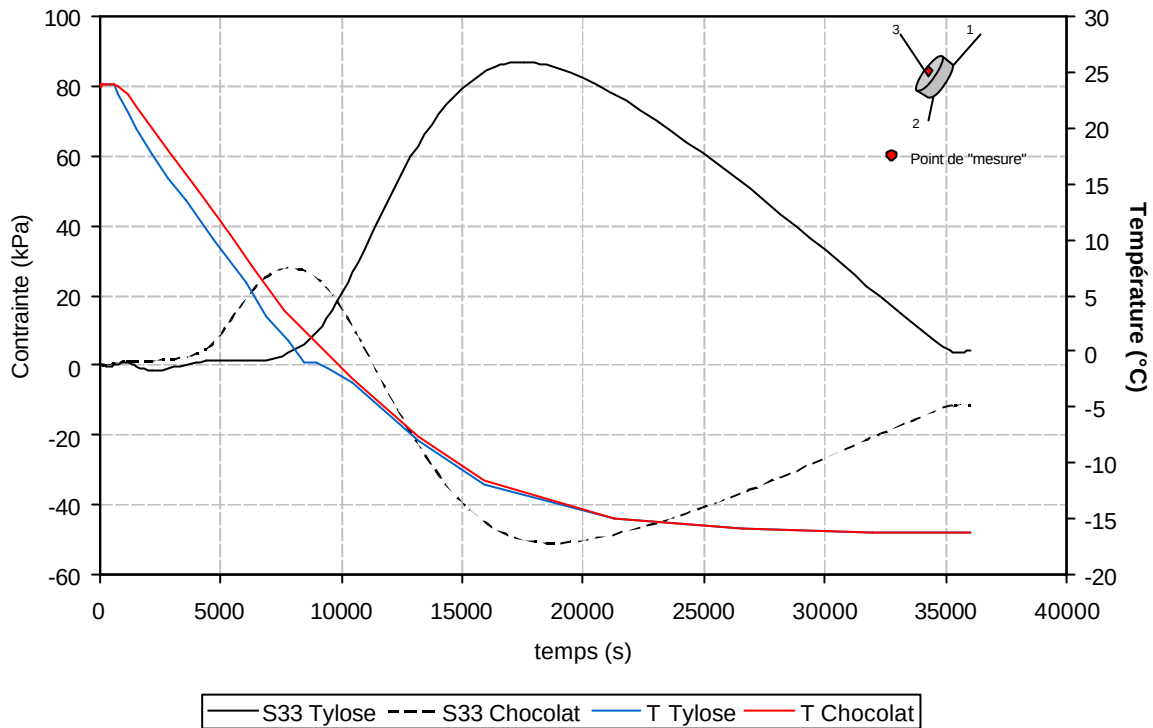


Figure 74. Evolution de la contrainte (S_{13}) et de la température sur les surfaces extérieures du cylindre de Tylose® (contrainte en trait plein et température en bleue) et l'enrobage de chocolat (contrainte en trait pointillée et température en rouge) en fonction du temps, pour un point situé a) au centre ; b) sur la circonférence

a)



b)

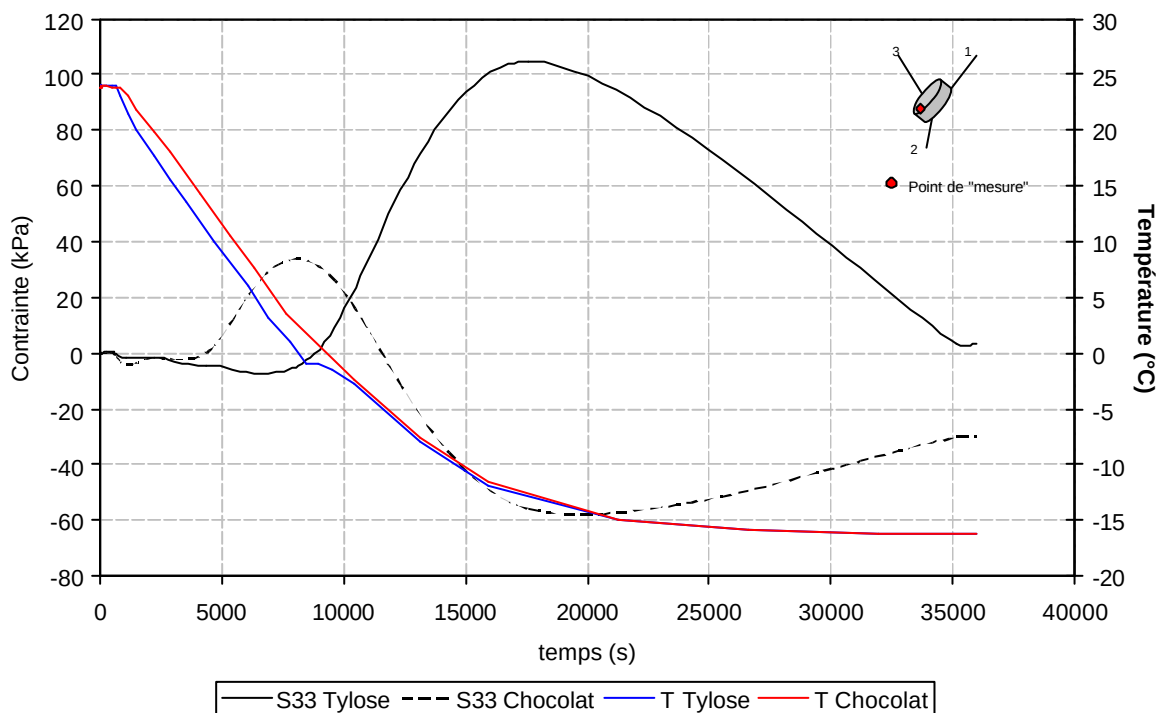
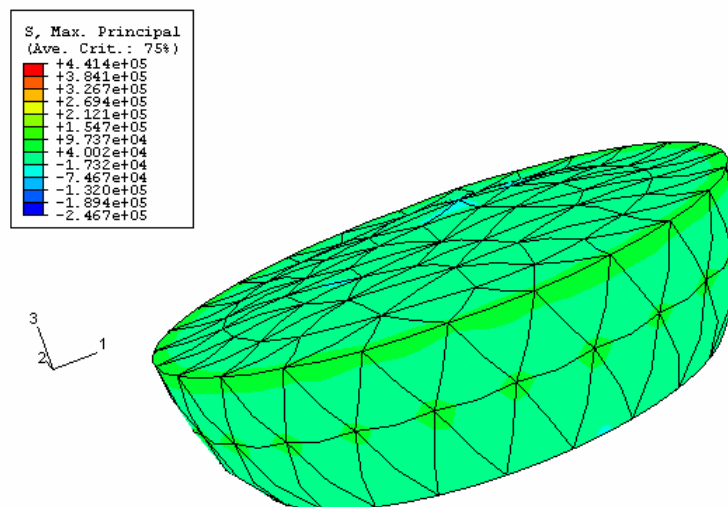
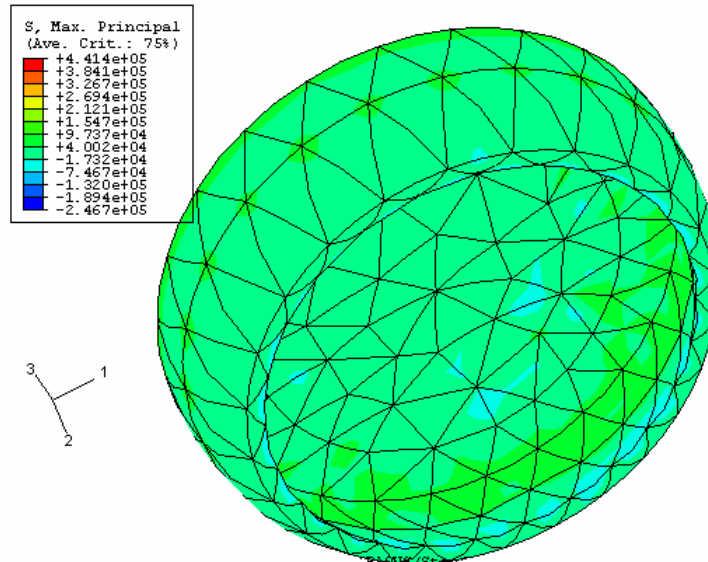


Figure 75. Evolution de la contrainte (S_{33}) et de la température sur les surfaces extérieures du cylindre de Tylose® (contrainte en trait plein et température en bleue) et l'enrobage de chocolat (contrainte en trait pointillée et température en rouge) en fonction du temps, pour un point situé a) au centre ; b) sur la circonférence

a)



b)

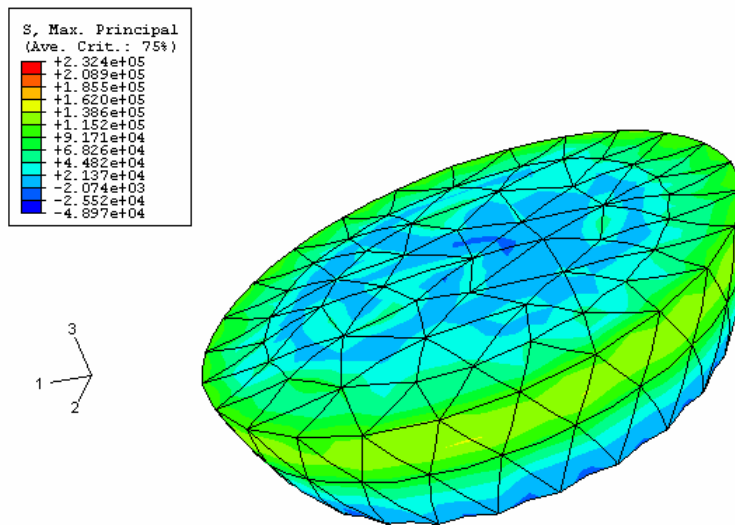


Figure 76. Champ de contrainte au sein de la structure a) de chocolat (vue intérieure et extérieure) b) de Tylose® en fin de congélation

La contrainte angulaire S_{13} (Figure 74) est dans un premier temps compressive lors du passage du front de congélation dans la Tylose® et devient en traction par la suite. La grande différence qu'il existe entre les évolutions de S_{13} au sein des deux matériaux, au centre et à la circonférence, peut provenir de la condition d'encastrement des matériaux à la surface inférieure.

La Figure 76 présente le champ de contrainte au sein de la structure en fin de congélation. Pour la Tylose®, les contraintes sont les plus fortes au niveau de la circonférence et plus faible au centre. On peut également apercevoir un gonflement de la structure en fin de congélation. Ce gonflement peut être la source de création de fissure au sein de la structure en chocolat.

IV. Conclusion

Notre étude numérique a porté dans un premier temps sur une structure simple de Tylose® avec un comportement mécanique viscoélastique. Cette simulation a permis de valider la partie thermique et la partie mécanique à l'aide de mesure du déplacement globale de la structure dans les 3 dimensions et de modélisation en différences finies pour le transfert de chaleur. Elle a aussi montré que l'hypothèse de découplage dans le cas d'un changement de phase est valable.

Nous avons mis en évidence sur le système plaque avec un flux thermique perpendiculaire à la géométrie, la présence d'une contrainte qui présente une partie compressive suivie d'une contrainte en tension. Dans un second temps, l'étude a porté sur deux structures comportant deux couches de matériaux aux caractéristiques très différentes : la Tylose[®] et le chocolat avec 2 plaques l'une sur l'autre, et 2 cylindres imbriqués. Nous avons ainsi mis en évidence au sein de ces structures les champs de contrainte au cours de la congélation.

Dans le cas de plaques superposées, seules les limites (Tylose[®]/plaque froide et interface Tylose[®]/chocolat) subissent des contraintes importantes. Dans le cas de cylindres imbriqués, on constate une hétérogénéité des contraintes sur la structure. Les contraintes sont maximales au niveau de l'interface avec le chocolat.

Cependant, ces simulations ne prennent pas en compte l'apparition et la présence d'impuretés engendrant la création de fissures. La suite de ce travail sera d'ajouter ce paramètre au code présenté ici.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était d'étudier le couplage survenant entre les phénomènes thermiques et mécaniques associés au changement d'état de l'eau au sein d'une matrice alimentaire. Il s'agissait en particulier de comprendre l'impact de la formation de glace sur les contraintes engendrées au sein de structures de type monocouche et bicouche.

La partie bibliographique a permis de rassembler les principales références sur ce sujet. L'impact de l'abaissement de la température sur les propriétés mécaniques de systèmes alimentaires et autres a fait l'objet de nombreux travaux d'un point de vue expérimental. Cependant très peu de travaux se sont intéressés au couplage thermique et mécanique existant lors d'une phase dynamique de congélation de matrices alimentaires tant d'un point de vue expérimental que numérique. En effet, l'impact des contraintes thermiques engendrées par l'apparition des cristaux de glace au sein d'une structure est complexe mais trop souvent négligé. Cela renforce l'intérêt d'une telle étude, aussi bien d'un point de vue scientifique avec la compréhension des phénomènes mis en jeu, que d'un point de vue applicatif, en permettant par exemple d'évaluer le risque d'apparition de fissures.

Les méthodologies expérimentales mises en œuvre sont présentées dans le second chapitre. La détermination des propriétés thermophysiques (chaleur spécifique, conductivité thermique) d'une part et des propriétés mécaniques (module d'Young, coefficient de Poisson, coefficient de dilatation, relaxation) d'autre part était une étape indispensable à ce travail. Les méthodologies mises en œuvre pour obtenir les propriétés thermophysiques sont classiques. Celles concernant la détermination des propriétés mécaniques le sont aussi. Toutefois elles ont nécessité des conditions expérimentales et par la même une mise au point des dispositifs dédiés. Deux « familles » de méthode ont été mises en œuvre. L'une, classique, s'appuie sur des grandes avec l'utilisation d'un appareil de traction à température constante (équilibre thermodynamique). L'autre, moins classique en mécanique du solide, s'intéresse aux petites déformations et a nécessité l'utilisation d'un viscoélasticimètre qui permet de travailler sur des rampes de température.

Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans le quatrième chapitre. Des tests de traction allant jusqu'à la rupture ont permis de déterminer le module d'Young et le coefficient de Poisson des matériaux étudiés. Il en ressort que la cristallisation de l'eau influence fortement ces paramètres. Par exemple, le module d'Young d'une matrice biologique congelée est proche de celui de la glace pure. Des tests de relaxation ont mis en évidence que les propriétés mécaniques d'une matrice biologique évoluaient fortement lors de la cristallisation de l'eau, passant d'un comportement viscoélastique avant la congélation à un comportement majoritairement visqueux en cours de cristallisation puis revenant à un

comportement viscoélastique à plus basse température. Les mesures effectuées à l'aide du viscoélasticimètre valident qualitativement ce phénomène (pic de $\tan \delta$ lors de la cristallisation). Cependant il existe une différence entre les deux modules d'Young évalués en grandes et petites déformations, dont il serait intéressant d'approfondir l'origine (problème de relaxation, effet de la rampe de température sur le réseau cristallin ...).

Les résultats de modélisation sont présentés dans le dernier chapitre. Le modèle thermomécanique développé à l'aide d'ABAQUS®, a permis de mettre en évidence les champs de déformation et de contraintes au sein d'une structure mono-matériau (bloc parallélépipédique) et de deux structures bicouches (plaques superposées et cylindres imbriqués) composés des deux matériaux d'étude (Tylose® et chocolat). Ces deux matériaux ont des propriétés thermiques mais surtout mécaniques très différentes. Les résultats obtenus dans le cas d'une structure mono-matériau montrent que le champ de déplacement suit la progression du front de congélation et que l'évolution du déplacement en cours de congélation pourrait être utilisée comme un paramètre de suivi de la congélation. Industriellement, on pourrait utiliser cette valeur comme un critère de commande de la congélation de produit en s'appuyant sur une mesure non intrusive du gonflement de la structure au cours du temps.

L'étude numérique a permis également de mettre en évidence les champs de contrainte au sein des structures. Ce champ de contrainte est un paramètre important pour la prédiction d'une apparition de fissure en surface. Le champ de contrainte est compressif dans la zone de cristallisation et temps à s'équilibrer après le passage du front de congélation dans le cas d'une structure mono-matériau de type plaque. Le problème est plus complexe en géométrie bi-matériau en particulier en coordonnées cylindriques. Il ressort globalement que la couche périphérique (chocolat pour notre application) se trouve soumise à une contrainte de traction imposée par l'expansion de la partie interne. Si ce résultat n'est pas surprenant en soi, l'outil méthodologique développé permettra ultérieurement de réaliser des études paramétriques sur l'effet des géométries (épaisseur de l'enrobage ...) et l'effet des variables de procédé (vitesse de refroidissement...). En ajoutant au modèle actuel un critère d'arrêt à l'aide d'une contrainte maximale au sein de la structure, cette simulation permettrait d'adapter le mode de congélation (congélation par paliers par exemple) afin de minimiser les possibilités d'apparitions de fissure soit dans la partie centrale, soit dans l'enrobage. L'intérêt pourrait également être appliquée lors de la phase de stabilisation au stockage, phase pendant la quelle les matériaux s'équilibrent thermiquement et donc mécaniquement.

L'étude de sensibilité faite sur le modèle (influence du coefficient de Poisson) a mis en évidence l'importance d'une bonne connaissance des propriétés mécaniques des matériaux. Ce verrou scientifique est également renforcé par la relative complexité de la formulation mathématique du problème notamment pour les produits multiphasiques. Comme dans bien d'autres cas, ce sont les conditions aux limites qui induisent les plus grandes incertitudes et imprécisions. Les conditions d'encastrement se sont révélées valides sur la surface inférieure. Toutefois il existe un nombre important d'exemples où cette hypothèse n'est pas valide.

Suite à cette étude, un vaste champ d'investigation s'ouvre recoupant à la fois des intérêts scientifiques «académiques » (compréhension de phénomènes multiples au sein de structures multiphasiques, développement de code de suivi de fissure dans l'échantillon, complexification des conditions aux limites ...) et des intérêts applicatifs évidents couvrant un champ très vaste allant des industries agroalimentaires (optimisation des temps de congélation, accroissement de la qualité ...), au domaine médical (cryochirurgie, cryoconservation, ...), au domaine de la microencapsulation (résistance des micro capsules à froid)....

BIBLIOGRAPHIE

- Aklonis, J. J. et W. J. Macknight (1983). *Introduction of Polymer Viscoelasticity*. New York, J. Wiley & Sons.
- Akyurt, M., G. Zaki et B. Habeebullah (2002). "Freezing phenomena in ice-water systems." *Energy Conversion and Management* **43**(14)- 1773-1789.
- Chuma, Y., S. Uchida et K. H. H. Shemsanga (1983). "Cryogenic properties of fruits and vegetables." *Transaction of the American Society of Agricultural Engineers* **26**- 1258-1263.
- Cleland, A. C. (1990). *Food refrigeration processes. Analysis, design and simulation*.
- Cleland, A. C. et R. L. Earle (1984). "Assessment of freezing time prediction methods." *Journal of Food Science* **49**- 1034-1042.
- Cole, D. M. (1998). "Modeling the cyclic loading response of sea ice." *International Journal of Solids and Structures* **35**(31-32)- 4067-4075.
- Cole, D. M. (2001). "The microstructure of ice and its influence on mechanical properties." *Engineering Fracture Mechanics* **68**(17-18)- 1797-1822.
- Comini, G., C. Bonacina et S. Brina (1974). "Thermal properties of foodstuffs." *Bull. Int. Inst. Refrig. Annexe*(3)- 163.
- Czurda, K. A. et M. Hohmann (1997). "Freezing effect on shear strength of clayey soils." *Applied Clay Science* **12**(1-2)- 165-187.
- Dantel, G. (1962). "Wärmedehnung von H₂O-und D₂O-Einkristallen." *Z. Physik* **166**(115-118).
- Dantl, G. (1969). *Elastic Moduli of Ice. Physics of Ice*. Plenum Press: 223-230.
- Drouin, M. et B. Michel (1971). *Les poussées d'origine thermique exercées par les couverts de glace sur les structures hydrauliques*. R. S-23. Quebec, Département de Génie civil, Université de Laval.
- Duval, P., M. Maitre, A. Manouvrier, G. Marec et J. C. Jay (1981). "Primary creep and experimental method for testing ice in various conditions of strain rates and stresses." *Proceedings of International Symposium on Ice* **11**- 596-602.
- Fennema, O. (1966). "An over-all view of low temperature food preservation." *Cryobiology* **3**(3)- 197-213.
- Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic properties of polymers*. New York, John Wiley & Sons.
- Godbout, S., L. Chénard et A. Marquis (2000). "Instantaneous Young's modulus of ice from liquid manure." *Canadian Agricultural Engineering* **42**(2)- 6.1-6.14.
- Gustafson, R. J., D. R. Thompson et S. Sokhansanj (1979). "Temperature and stress analysis of corn kernel - Finite element analysis." *Transaction of the American Society of Agricultural Engineers* **22**- 955-960.
- Haghihi, K. et L. J. Segerlind (1988). "Failure of biomaterials subjected to temperature and moisture gradients using the finite element method: II- stress analysis of an isotropic sphere during drying." *Transaction of the American Society of Agricultural Engineers* **31**(3)- 938-946.
- Hamza, H. et Muggeridge (1984). "An analysis of the viscoelastic fracture toughness and crack growth in ice." *Cold Regions Science and Technology* **9**- 249-258.
- Heldman, D. R. (1974). "Predicting the relationship between unfrozen water fraction and temperature during food freezing using freezing point depression." - 63-66.
- Heldman, D. R. (1982). "Food properties during freezing." *Food Technology*(February)- 92-96.
- Heldman, D. R. et D. P. Gorby (1975). "Prediction of thermal conductivity in frozen foods." *Transactions of the ASAE*- 740-744.
- Heldman, D. R. et D. B. Lund (1992). *Handbook of Food Engineering*. New York, Marcel Dekker.

- Heldman, D. R. et R. P. Sing (1981). Food processing engineering. Westport, CN., AVI Publishing Company.
- Hladik, J. (1990). Métrologie des propriétés thermophysiques des matériaux. Paris, Messon.
- Hsieh, R. C., L. E. Lerew et D. R. Heldman (1977). "Prediction of freezing times for foods as influenced by product properties." *Journal of Food Process Engineering* **1**- 183-197.
- Hung, Y.-C. et N. K. Kim (1996). "Fundamental aspects of freezing -cracking." *Food Technology* **50**(12)- 59-61.
- Inada, Y. et K. Yokota (1984). "Some studies of low temperature rock strength." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and Geomechanical* **21**(3)- 145-153.
- Kamb, B. (1973). Crystallography of ice. Physics and chemistry of ice. J. S. Whalley E, Gold LW. Royal Society of Canada. Ottawa.
- Kamio, Z., H. Matsushita et B. Strnadel (2003). "Statistical analysis of ice fracture characteristics." *Engineering Fracture Mechanics* **70**(15)- 2075-2088.
- Karmas, E. et C. C. Chen (1975). "Relationship between water activity and water bonding in high and intermediate moisture foods." *Journal of Food Science* **40**- 800.
- Kaufmann, J. P. (2004). "Experimental identification of ice formation in small concrete pores." *Cement and Concrete Research* **34**(8)- 1421-1427.
- Kerr, W. L., R. J. Kauten, M. Ozilgen, M. J. McCarthy et D. S. Reid (1996). "NMR imaging, calorimetric, and mathematical modeling studies of food freezing." *Journal of Food Process Engineering* **19**(4)- 363-384.
- Kim, N.-K. (1993). Mathematical modeling of cryogenic food freezing. diss.Athens,Ga, University of Georgia.
- Kim, N. K. et Y.-C. Hung (1994). "Freezing-crack in foods as affected by physical properties." *Journal of Food Science* **59**(3)- 669-674.
- Krong, W. L. et T. I. Campbell (1987). "Thermal expansion due to an ice cap in an elevated water tank." *Canadian Journal of Civil Engineering* **14**- 519-526.
- Kuon, L. G. et J. J. Jonas (1973). Effect of strain rate and temperature on the microstructure of polycrystalline ice. Physics and Chemistry of ice. T. R. S. o. Canda. Laval University Press: 370-376. Laval, Canada.
- Laaksonen, T. J. et Y. H. Roos (2000). "Thermal, dynamic-mechanical, and dielectric analysis of phase and state transitions of frozen wheat doughs." *Journal of Cereal Science* **32**(3)- 281-292.
- Lai, Y., Z. Wu, Y. Zhu et L. Zhu (2000). "Elastic visco-plastic analysis for earthquake response of tunnels in cold regions." *Cold Regions Science and Technology* **31**(3)- 175-188.
- Lemaitre, J. et J. L. Chaboche (1988). Mécanique des matériaux solides. Paris, Dunod.
- Levine, H. et L. Slade (1991). Water relationships in foods. New York, Pelum Press.
- Lin, S., D. Y. Gao et X. C. Yu (1990). "Thermal stresses induced by water solidification in a cylindrical tube." *Journal of Heat Transfer* **112**- 1079-1082.
- Lind, I. (1991). "The measurement and prediction of thermal properties of food during freezing and thawing - A review with particular reference to meat and dough." *Journal of Food Engineering* **13**- 285-319.
- Lindgren, S. (1970). Thermal ice pressure. Proceedings of International Associaton for Hydraulic Research Symposium, Reykjavik, Iceland.
- Litchfield, J. B. et M. R. Okos (1988). "Prediction of corn kernel stress and breakage induced by dring, tempering and cooling." *Transaction of the American Society of Agricultural Engineers* **31**(2)- 585-594.
- Loisel, C., G. Lecq, B. Keller et M. Ollivon (1998). "Dynamic crystallization of dark chocolate as affected by temperature and lipid additives." *Jounal of Food Science* **63**(1)- 73-79.

- Mafart, P. (1991). Génie industriel alimentaire Tome I: Les procédés physiques de conservation. Paris.
- Mannapperuma, J. D. et R. P. Singh (1989). "A computer-aided method for the prediction of properties and freezing/thawing times of foods." *Journal of Food Engineering* **9**(4)-275-304.
- Mellor, M. (1980). Mechanical properties of polycrystalline ice. Physics and mechanics of ice. P. Tryde. Springer-Verlag. New York, N.Y.
- Mellor, M. et D. M. Cole (1982). "Deformation and failure of ice under constant stress or constant strain-rate." *Cold Regions Sciences and Technology* **5**- 201-219.
- Michel, B. (1978). Ice Mechanics. Laval, Quebec, Canada, Laval University Press.
- Michel, B. (1978). "The strength of polycrystalline ice." *Canadian journal of civil engineering* **5**(3)- 285-300.
- Miles, C. A., G. Van Beek et C. H. Veerkamp (1983). Calculation of thermophysical properties of foods. Physical properties of food. R. J. e. al. Applied Sciences Publishers: 269-312. London and New York.
- Mott, L. F. (1964). "The prediction of product freezing time." *Australian Refrigeration, Air Conditioning and Heating* **18**- 16-18.
- Nesvadba, P. (1982). "Methods for the measurement of thermal conductivity and diffusivity of foodstuffs." *Journal of Food Engineering* **1**- 93-113.
- Pham, Q. T. (1987). "Calculation of bound water in frozen food." *Journal of Food Science* **52**(1)- 210-212.
- Pham, Q. T. (1996). "Prediction of Calorimetric Properties and Freezing Time of Foods from Composition Data." *Journal of Food Engineering* **30**(1-2)- 95-107.
- Pham, Q. T. (2001). Modelling thermal processes: cooling and freezing. Food process modelling. M. H. a. B. N. LMM Tijskens. CRC Press: 312-339.
- Pham, Q. T. et J. Willix (1990). "Effect of Biot number and freezing rate on accuracy of some food freezing time prediction methods." *Journal of Food Science* **55**(5)- 1429-1434.
- Plank, R. (1913). "Die Gefrierdauer von Eisblocken." *Zeitschrift fuer die gesamte Kälte-industries* **20**(6)- 109-114.
- Powell, R. W. (1958). "Thermal conductivity and expansion coefficients of water and ice." *Adv. Phys.* **7**- 276-297.
- Rabin, Y. et E. Bell (2003). "Thermal expansion measurements of cryoprotective agents. Part I: A new experimental apparatus*1." *Cryobiology* **46**(3)- 254-263.
- Rabin, Y. et P. S. Steif (1999). Thermal stress modeling of the freezing of biological tissue. Advances in Heat and Mass Transfer in Biotechnology. International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Nashville, Tennessee.
- Rabin, Y., P. S. Steif, M. J. Taylor, T. B. Julian et N. Wolmark (1996). "An experimental study of the mechanical response of frozen biological tissues at cryogenic temperatures." *Cryobiology* **33**- 472-482.
- Rabin, Y., M. J. Taylor et N. Wolmark (1998). "Thermal expansion measurements of frozen biological tissues at cryogenic temperatures." *Journal of Biomechanical Engineering* **120**- 259-266.
- Radford, R. D., L. S. Herbert et D. A. Lovett (1976). "Chilling of meat - A mathematical model for heat and mass transfer." *Int. Inst. Refrig. Bull. Annex* **1976**(1)- 323-30.
- Ramana, S. V. et A. J. Taylor (1992). "Dynamic measurement of tissue rigidity during freezing and cooking of vegetables." *J. Sci. Food Agri.* **58**- 261-266.
- Ramseier, R. O. (1975). Growth and mechanical properties of river and lake ice. Département de génie civil. Québec, Université de Laval.
- Reid, D. S. (1997). Overview of physical/chemical aspects of freezing. Quality in frozen food. M. C. E. a. Y. C. Hung. Chapman & Hall: 10-28. New York.

- Ross, K. D. (1978). "Differential scanning calorimetry of nonfreezable water in solute-macromolecule-water systems." *Journal of Food Science* **43**(6)- 1812-1815.
- Rubinsky, B., E. G. Cravalho et B. Mikic (1980). "Thermal stresses in frozen organs." *Cryobiology* **17**- 66-73.
- Saad, Z. et E. P. Scott (1996). "Estimation of temperature dependant thermal properties of basic food solutions during freezing." *Journal of food engineering* **28**- 1-19.
- Sanz, P. D., M. D. Alonso et R. H. Mascheroni (1987). "Thermal properties of meat products : general bibliographies and experimental valeurs." *Transaction of the American Society of Agricultural Engineers* **30**- 283-296.
- Shi, X., A. K. Datta et S. Mukherjee (1999). "Thermal fracture in a biomaterial during rapid freezing." *Journal of Thermal Stresses* **22**- 275-292.
- Shi, X., A. K. Datta et Y. Mukherjee (1998b). "Thermal stresses from large volumetric expansion during freezing of biomaterials." *Transactions of the ASME* **120**- 720-726.
- Shi, X., A. K. Datta et J. A. Throop (1998a). "Mechanical property changes during freezing of biomaterial." *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* **41**(5)- 1407-1414.
- St.Lawrence, W. F. et D. M. Cole (1982). "Acoustic emissions from polycrystalline ice." *Cold Regions Science and Technology* **5**(3)- 183-199.
- Succar, J. et K.-I. Hayakawa (1983). "Empirical formulae for predicting thermal physical properties of food at freezing or defrosting temperatures." *Lebensm. Wiss. u. Technol.* **16**- 326-331.
- Suter, D. A., W. H. Marchall, T. R. Dutson et Z. L. Carpenter (1976). "Effect of freezing on the mechanical properties of lamb lion chops." *Journal of Food Science* **41**- 1455-1456.
- Tocci, A. M., E. S. E. Flores et R. H. Mascheroni (1997). "Enthalpy, heat capacity and thermal conductivity of boneless mutton between -40 and +40 degree C." *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* **30**(2)- 184-191.
- Wang, D. Q. et E. Kolbe (1991). "Thermal properties of surimi analyzed using DSC [Differential Scanning Calorimetry]." *Journal of Food Science* **56**(2)- 302-308.
- Watanabe, C., C. Q. Tang et T. Mihori (1995). "Fracture stress of frozen food analyzed by a two-component model consisting of pure water ice and concentrated amorphous solution." *Journal of Food Engineering* **24**- 113-122.
- Weeks, W. et A. Assur (1967). *The mechanical properties of sea ice*. Hanover, Cold Regions Research & Engineering Laboratory, U.S. Army.
- Willix, J., S. J. Lovatt et N. D. Amos (1998). "Additional thermal conductivity values of foods measured by a guarded hot plate." *Journal of Food Engineering* **37**(2)- 159-174.
- Yamabe, T. et K. M. Neaupane (2001). "Determination of some thermo-mechanical properties of Sirahama sandstone under subzero temperature condition." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* **38**(7)- 1029-1034.
- Yu, W., Y. Lai, Y. Zhu, H. Li, J. Zhang, X. Zhang et S. Zhang (2002). "In situ determination of mechanical properties of frozen soils with the pressuremeter." *Cold Regions Science and Technology* **34**(3)- 179-189.