



**HAL**  
open science

## Des fractures et des plis

Ludovic Pauchard

► **To cite this version:**

Ludovic Pauchard. Des fractures et des plis. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an].  
Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. <tel-00516821>

**HAL Id: tel-00516821**

**<https://theses.hal.science/tel-00516821v1>**

Submitted on 11 Sep 2010

**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

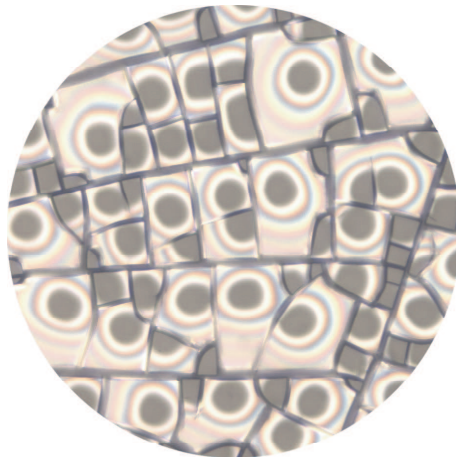
Université Pierre et Marie Curie  
Laboratoire FAST

## Habilitation à Diriger des Recherches

par

Ludovic PAUCHARD

*des fractures et des plis*



soutenue le 30/01/2008 devant le jury composé de :

Mme	M. Ben Amar	présidente
Mme	A.M. Cazabat	rapportrice
M.	S. Ciliberto	rapporteur
M.	E. Clément	examineur
M.	L. Limat	rapporteur
M.	M. Rosso	examineur

Couche d'un gel colloïdal craquelé et partiellement décollé du substrat : les régions circulaires sombres correspondent aux zones d'adhésion gel/substrat.



Andy Goldsworthy  
Ingleby Gallery, Edimbourg

# Table des matières

<b>Curriculum Vitae</b>	<b>13</b>
<b>Avant-Propos</b>	<b>13</b>
<b>Introduction</b>	<b>14</b>
<b>1 Fractures</b>	<b>23</b>
1.1 Introduction sur les morphologies de fractures . . . . .	23
1.1.1 Similitude des morphologies des nervures des feuilles et de celles des fractures . . . . .	26
1.1.2 Craquelures dans les couches picturales . . . . .	28
1.2 Système modèle . . . . .	30
1.3 Croissance directionnelle de fractures . . . . .	31
1.3.1 Géométrie d'étude . . . . .	31
1.3.2 Influence des conditions physico-chimiques sur les fi- gures de fractures . . . . .	32
1.3.3 Formes de croissance de fractures en géométrie direc- tionnelle . . . . .	34
1.4 Générations de fractures : cas isotrope . . . . .	38
1.4.1 Introduction . . . . .	38
1.4.2 Générations successives de fractures homogènes . . . . .	40
1.4.3 Fracture interfaciale . . . . .	41
1.4.4 Fractures secondaires . . . . .	46
<b>Bibliographie sur les Fractures</b>	<b>48</b>
<b>2 Plis</b>	<b>51</b>
2.1 Déformations des coques sphériques élastiques . . . . .	51
2.2 Séchage de gouttes de liquides complexes . . . . .	56
2.2.1 Cas d'une solution polymère . . . . .	57
2.2.2 Invagination d'une coque sphérique inhomogène . . . . .	63

<b>Bibliographie sur les Plis</b>	<b>67</b>
<b>Conclusion</b>	<b>69</b>
<b>Projets</b>	<b>70</b>
2.3 Morphologies . . . . .	71
2.4 Instabilités de films liquides tombant sur une fibre verticale : cas de liquides à rhéologie complexe . . . . .	74
<b>Annexes</b>	<b>75</b>
2.5 Propriétés mécaniques de protéines en contact avec l'eau . . .	75
2.6 Instabilité de l'Imprimeur pour des fluides non newtoniens . .	77

# Avant-Propos

Ce mémoire décrit une grande partie de mes travaux de recherche effectués au laboratoire FAST après ma thèse de doctorat. Ces travaux ont porté aussi bien sur des problèmes liés à la morphogénèse, que des problèmes mettant en scène des revêtements, peintures ou encore liés à la géophysique. Je me suis attaché à mettre en évidence des comportements apparaissant donc à des échelles multiples, à l'aide d'expériences modèles principalement réalisées à l'échelle mésoscopique.

Ces études ont été fondées sur plusieurs collaborations. Juste après ma thèse, une étude portant sur la déformation de coques sphériques m'a donné la chance de travailler avec Sergio Rica et Yves Pomeau. J'ai ensuite intégré le laboratoire FAST où j'ai bénéficié des connaissances de Catherine Allain sur la physico-chimie des systèmes complexes (colloïdaux et polymères) et les phénomènes d'évaporation entre autre. Parallèlement, dès mon arrivée au laboratoire FAST je me suis intéressé en collaboration avec Marc Rabaud à une instabilité interfaciale en géométrie confinée (instabilité de l'imprimeur) avec des fluides non-newtoniens. Cette étude joue un rôle très importante dans les procédés industriels d'enduction de supports rigides par des fluides visqueux. En collaboration avec Yves Couder et Mokhtar Adda-Bedia (Laboratoire de Physique Statistique de L'E.N.S.), j'ai débuté une étude sur l'analogie entre les figures des nervures des feuilles et les morphologies de fractures formées par séchage dans des films minces. Nous avons ensuite entrepris l'étude de formes de croissance de fractures puis un problème de déformation analogue à un processus existant en embryogénèse. Une collaboration avec l'INRA de Nantes m'a permis d'étudier des déformations mécaniques dans un système biologique : une protéine du blé. Plus récemment une étude a débuté en collaboration avec le C2RMF (musée du Louvre) dans le cadre de l'ANR "Morphologies". Ce travail est basé sur les craquelures dans des couches picturales des peintures d'art et leur relation avec les techniques de peintures des artistes.



# Introduction

Les fluides complexes sont des milieux désordonnés qui, contrairement aux liquides simples, présentent des détails de structure à des échelles supramoléculaires. Des couplages importants entre la micro-structure et l'écoulement sont ainsi à l'origine de comportements rhéologiques complexes et variés. Pour cette raison, ce sont des matériaux très largement utilisés dans l'industrie (colloïdes, émulsions, polymères,...). Ils peuvent ainsi cumuler des comportements élastique, plastique et visqueux. De façon générique, si leur concentration est faible, leurs propriétés s'apparentent à celles de fluides newtoniens; lorsque la concentration est suffisamment importante, ces milieux possèdent une contrainte seuil au-delà de laquelle ils présentent des caractéristiques plastiques. En fonction de la nature des constituants du fluide, des propriétés mécaniques variées se développent et évoluent au cours du temps. Les suspensions de particules colloïdales chargées, magnétiques ou surfactées et les solutions polymères présentent ainsi une large gamme de comportements que l'on peut contrôler en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques (force ionique, température de transition vitreuse par exemple). Il est alors possible d'isoler des propriétés rhéologiques spécifiques (viscoélasticité, viscoplasticité,...) et d'étudier leur influence sur les contraintes mécaniques et les déformations du milieu qui en résultent.

Considérons un liquide complexe, déposé sous forme d'une couche plane, ou d'une goutte, sur un substrat non poreux. La consolidation du milieu par évaporation du solvant conduit à la formation d'une matrice poreuse solide. Cette dernière est alors le siège de contraintes mécaniques qui se développent au cours du temps. Lorsque ces dernières dépassent une valeur critique, une réorganisation du système peut prendre place à différentes échelles, conduisant à des déformations importantes du milieu. Nous nous intéressons ici à l'échelle mésoscopique dans laquelle la formation de fractures aura tendance à relaxer les contraintes de tension tandis que les plissements (rides) relaxeront les contraintes de compression. Une grande diversité de morphologies peut alors se développer. De tels problèmes interviennent aussi bien dans des situations liées à l'ingénierie (mécanique des coques) qu'en bio-

mécanique (embryogénèse par exemple). De plus ces effets interviennent à des échelles multiples : des revêtements tant à l'échelle des MEMS (en micro-électronique), celle des peintures qui sont partie courante de notre vie, qu'à celle de la géophysique (tectonique des plaques par exemple). Les morphologies observées constituent une signature des contraintes mécaniques du milieu.

Les travaux qui sont présentés dans la suite illustrent certains de ces phénomènes. La première partie est consacrée aux morphologies de fractures dans des systèmes modèles. La ligne directrice suivie est celle des différentes générations de fractures qui peuvent intervenir au cours de la consolidation d'une couche plus ou moins mince. Un cas de croissance directionnelle de fractures y sera présenté ainsi que le cas isotrope. La seconde partie présente certaines déformations de coques. Entre autre je développerai le cas de la formation au cours du séchage d'une "croûte" plus ou moins rigide ou fragile à la surface d'une goutte d'une solution de liquide complexe concentrée : des comportements très différents sont observés lors du séchage suivant la nature des constituants, leur concentration, les propriétés de mouillage du substrat, etc. Ces comportements conduisent à des morphologies plus ou moins complexes.



Photographie de la nervation dans un *Polygonum Polystachium*: organisation fréquemment observée dans les feuilles des dicotylédones.

Détail d'une région craquelée de la couche picturale de Saint Jacques le Mineur de Georges de La Tour, Huile sur toile, 650/535 mm, Albi, musée Toulouse-Lautrec (Copyright C2RMF).

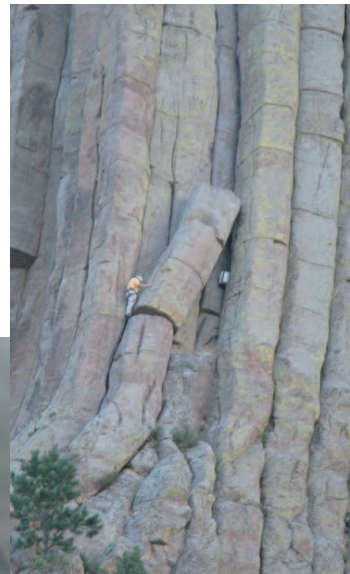
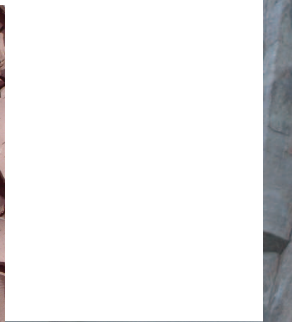
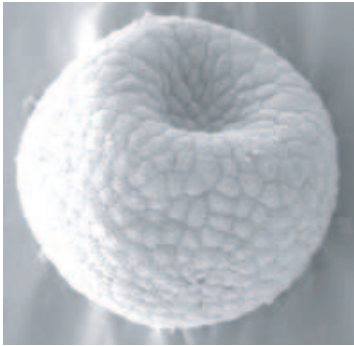
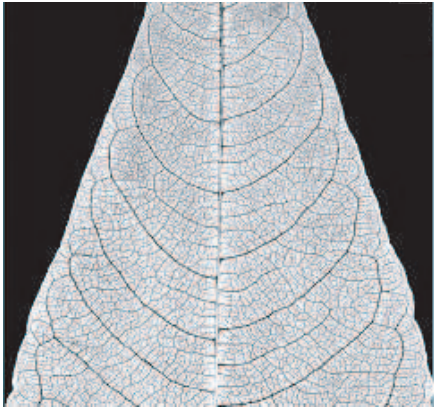
Stade du développement de l'embryon, appelé gastrulation. Cliché d'un embryon d'oursin réalisé par J. B. Morrill (1985). (Diamètre: 500 $\mu$ m).

Lave Pahoehoe, Hawaï. Photographie de W.W. Chadwick en Janvier 1983 (<http://volcanoes.usgs.gov>).

Délamination dans un lie de rivière au Chili. Merci à J.-C. Géminard.

Orgues basaltiques

Figure de délamination dans un pare-brise de voiture. Diamètre de la région circulaire ~30cm. Merci à J. Tignon.



## résumé de thèse

**rupture et fusion d'un cristal 2D**

Le système bidimensionnel étudié est un film de Langmuir, film constitué d'une unique couche de molécules amphiphiles à l'interface eau-air. Une transition du premier ordre, observée dans une monocouche d'acide NBD-stéarique, révèle la coexistence entre une phase cristalline et une phase liquide. Les domaines monocristallins se présentent sous la forme de longs bâtonnets, parfaitement adaptés aux études mécaniques.

La première partie de ma thèse concerne la rupture de ce solide bidimensionnel. Un cristal maintenu fléchi dans le plan de l'eau **se rompt après une durée bien déterminée**. Cette durée s'est avérée être fonction de la déformation appliquée au cristal sans aucun caractère aléatoire perceptible. La seconde étude s'intéresse à la fusion des cristaux en équilibre avec leur phase liquide. Dans notre système, la fusion peut être provoquée par trois processus distincts : deux processus thermodynamiques (réchauffement et décompression) et un processus photochimique. Ce dernier s'est avéré dû à une réaction photochimique réversible avec l'oxygène de l'air, conduisant à l'abaissement du point de fusion du cristal. Les trois processus de fusion conduisent à des observations similaires, indiquant ainsi l'existence d'un mécanisme commun dans l'initiation de la fusion. Les observations montrent que **l'intérieur du solide fond bien avant ses bords**. De plus, la fusion d'un cristal maintenu déformé a lieu le long d'une ligne où la contrainte s'annule. Nous suggérons alors que le mécanisme responsable de ce phénomène est la migration de défauts -probablement des dislocations- à l'endroit du cristal non déformé : ces défauts jouent le rôle de centres de nucléation de la fusion. Ces résultats montrent l'importance des défauts dans la fusion à deux dimensions.

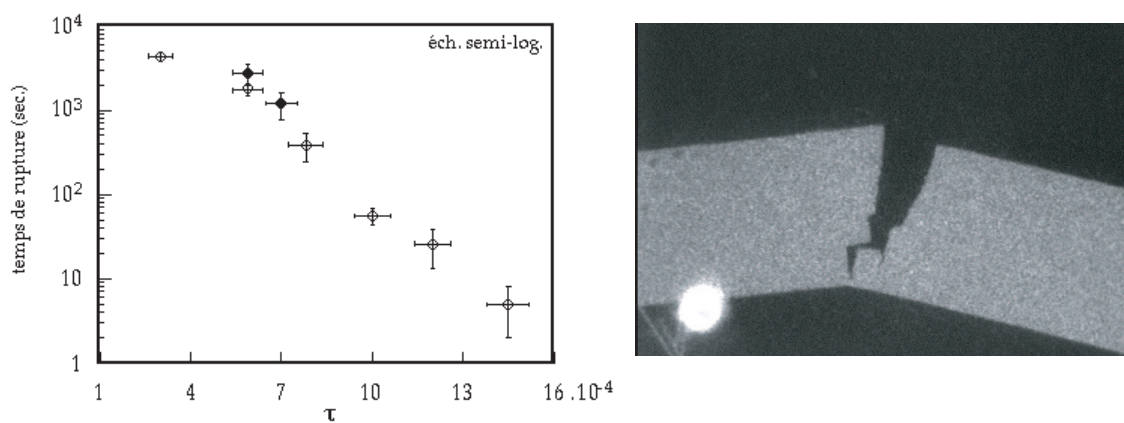


FIG. 1 – A gauche : temps moyen de rupture fonction de la déformation relative de flexion,  $\tau$ , en échelle semi-logarithmique. Chaque point correspond à une moyenne portant sur environ 20 cristaux rompus. A droite : fracture d'un cristal 2D en microscopie de fluorescence (hauteur de l'image  $100\mu\text{m}$ ).



# Chapitre 1

## Fractures

### 1.1 Introduction sur les morphologies de fractures

Malgré la complexité apparente des figures de craquelures, celles-ci, lorsqu'elles se forment, obéissent à certaines règles. Une fracture est la réponse d'un solide à un champ de contrainte mécanique qui peut être soit appliqué de l'extérieur, soit généré de manière interne. Ainsi, lorsque les tensions mécaniques au sein d'un solide deviennent suffisamment importantes, des fractures se forment et relaxent au moins une partie de ces tensions. En fonction de tensions existantes dans le solide, de la capacité de ce dernier à emmagasiner les contraintes mécaniques, ces phénomènes conduisent à une grande variété de morphologies. Si il existe plusieurs échelles d'intérêt dans l'étude de la propagation d'une fracture (Figure 1.1), nous nous plaçons dans ce chapitre dans le cas où la réponse du matériau peut être décrite par la théorie de l'élasticité linéaire. De plus, les fractures que nous traitons dans la suite sont suffisamment lentes pour qu'une approche quasistatique soit appropriée. Ainsi, une fracture évolue dans un champ de contrainte mécanique tel qu'il est représentée sur la Figure 1.2.

Le présent chapitre est destiné à présenter quelques situations dans lesquelles un réseau de fractures envahit une couche mince. Dans de nombreux cas, les fractures forment un réseau plus ou moins fermé, divisant une surface en domaines distincts. En fonction de la distribution des sites de nucléation, la formation successive de fractures prend place. C'est ce type de mécanisme auquel je me suis intéressé principalement jusqu'ici en considérant des systèmes modèles dont les propriétés physico-chimiques ainsi que la géométrie d'étude sont contrôlées.

Deux intérêts ont guidé l'étude des morphologies de fractures dans ce

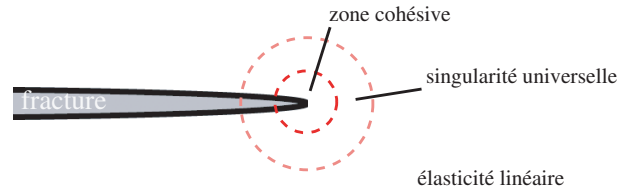


FIG. 1.1 – Différentes régions d'intérêts en mécanique de la fracture. Dans la zone cohésive, les contraintes sont trop importantes pour que la théorie de l'élasticité linéaire soit valable. En dehors de cette zone la réponse du matériau peut être décrite par l'élasticité linéaire.

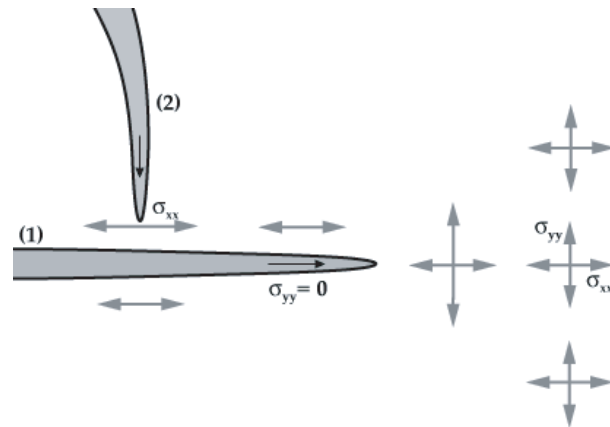


FIG. 1.2 – Schéma d'une fracture (1) se propageant dans un champ de contraintes mécaniques dans un matériau homogène et isotrope. L'existence de cette fracture modifie le champ de contrainte en son voisinage. La contrainte transverse, perpendiculaire à la fracture, est intense à la pointe de la fissure et est réduite à zéro aux bords de celle-ci. Une seconde fracture (2) se propageant au voisinage de la première choisira une direction telle que la contrainte rémanente soit relaxée. Le raccordement s'effectue alors obligatoirement à angle droit.

## *1.1. INTRODUCTION SUR LES MORPHOLOGIES DE FRACTURES*25

travail et sont résumés dans les deux prochains paragraphes. D'une part elles constituent un exemple de morphologie formée dans un champ tensoriel et a ainsi permis de débiter une étude sur la croissance des nervures des feuilles des plantes. D'autre part elles s'appliquent aux peintures d'art en ouvrant la perspective de déduire des figures de fractures présentes dans les couches picturales certaines techniques de peintures des artistes. Deux situations expérimentales sont ensuite décrites : celle de la croissance directionnelle de fractures puis celle des générations successives de fractures apparaissant au cours de la consolidation d'une couche.

### 1.1.1 Similitude des morphologies des nervures des feuilles et de celles des fractures

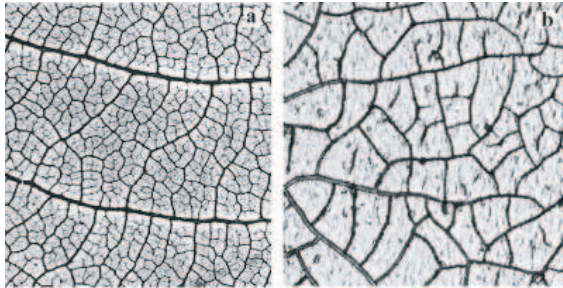
Les théories destinées à comprendre la croissance des nervures dans les feuilles des plantes sont généralement basées sur l'hypothèse suivant laquelle les hormones, présentes dans les tissus biologiques, diffusent en créant des chemins préférentiels par lesquels elles sont évacués. Les figures formées par les nervures résultent alors de la croissance dans un champ diffusif, champ scalaire, qui régit la croissance des dendrites dans les cristaux, la croissance de colonies de bactéries ou l'agrégation limitée par la diffusion par exemple. Dans un tel champ, la vitesse de propagation du front de croissance est proportionnelle à un gradient de concentration interdisant tout phénomène de reconnexion (formation de boucles entre autre) par les nervures. Cependant une des caractéristiques essentielles observées en botanique correspond à l'aptitude qu'ont les nervures à se reconnecter en formant des séries de boucles selon un procédé appelé anastomose [1]. La croissance dans un champ diffusif ne retrace pas les figures observées en botanique. Pourtant, les morphologies résultant de la croissance dans un champ de contraintes mécaniques, i.e. figures formées par les fractures dans un gel au cours de son séchage, présentent les caractéristiques observées en botanique<sup>1</sup>

Le système modèle étudié est un gel colloïdal obtenu au cours du séchage d'une couche de suspension colloïdale de billes de latex (billes de diamètre  $0.1\mu\text{m}$ ). En modifiant la géométrie des expériences sur ce système, nous observons différentes morphologies de fractures distribuées sur différentes échelles rappelant les formes des nervures (Figure 1.3). Différentes variétés de morphologies observées dans les feuilles des plantes peuvent être reproduites suggérant l'existence d'un champ de contrainte mécanique généré dans la feuille au cours de son développement. Il est clair que la comparaison de leurs morphologies ne signifie en aucun cas qu'une analogie soit possible entre les nervures des feuilles et les fractures. Elle suggère seulement un mode de croissance voisin.

---

<sup>1</sup>Couder Y., Pauchard L., Allain C., Adda-Bedia M., and Douady S., *Eur. Phys. J. B* **28** (2002) 135.

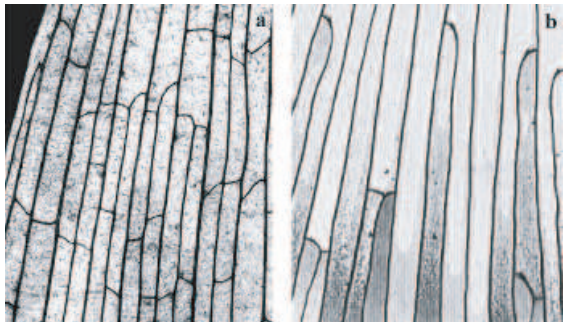
## 1.1. INTRODUCTION SUR LES MORPHOLOGIES DE FRACTURES 27



### a : Milieu isotrope.

(a) Zone de nervation présentant des nervures d'ordre élevées dans un Polygonum Polystachium, appartenant au groupe des dicotylédones. Les petites nervures sont connectées perpendiculairement aux plus grandes laissant apparaître des structures polygonales. A noter la présence de nervures "ouvertes" qui existent bien qu'elles n'aient aucun rôle physiologique.

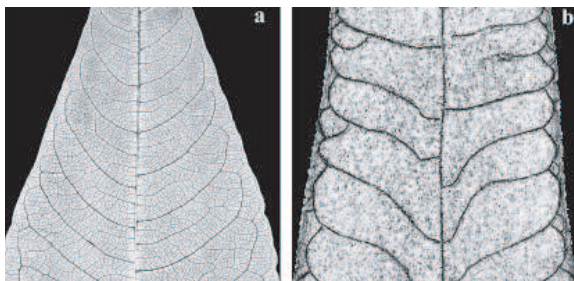
(b) Figure de fractures formée dans une couche mince de gel, d'environ 10 microns d'épaisseur. On constate que la dernière génération de fractures ne se connecte pas nécessairement à la génération qui précède. (largeur du cliché : 1 mm).



### b : Milieu anisotrope.

(a) Zone de nervation dans une feuille de muguet (Convallaria Maialis) caractéristique du groupe des monocotylédones. Proche de la pointe de la feuille le nombre de nervures diminue. Lorsqu'une nervure cesse de croître, elle se connecte perpendiculairement à ses plus proches voisines.

(b) Figure de fractures obtenue dans une couche de gel présentant un gradient d'épaisseur. Les fractures se propagent dans la direction du gradient d'épaisseur. Lorsque la distance entre les fractures devient trop faible, certaines fractures se raccordent perpendiculairement soit à la fracture voisine, soit à leurs deux voisines. (largeur du cliché : 1 mm).



### c : Proche d'une limite.

(a) Photographie de la nervation dans un Polygonum Polystachium : chaque nervure se forme perpendiculairement à la nervure précédente, formant des boucles proche du bord de la feuille et décrivant ainsi une anastomose. Cette organisation, appelée "brochidodrome" par Hickey, est fréquente dans les feuilles des dicotylédones.

(b) Figure de fractures dans une bande de gel de largeur 1 mm et d'épaisseur non constante. La première fracture, longitudinale, apparaît le long de la région la plus mince de la bande. Puis des fractures secondaires transversales, se propageant vers le bord du gel, subissent une déviation et se raccordent perpendiculairement à la fracture longitudinale, laissant apparaître un

FIG. 1.3 – analogie figures de nervures et de fractures.

### 1.1.2 Craquelures dans les couches picturales

Les études scientifiques appliquées aux peintures d'art ont pour principaux objectifs de donner des éléments de datation et d'authentification ainsi que d'analyser les techniques de peinture employées par les artistes. Pour cela les méthodes d'examen des peintures sont principalement basées sur une analyse par prélèvement permettant entre autre une identification des pigments employés et une étude par traitements d'images. Si ces deux techniques d'examen sont complémentaires, la première reste un moyen d'étude local et destructif tandis que la seconde donne des renseignements sur l'ensemble de l'oeuvre et préserve son intégrité. Cette dernière révèle avec précision les morphologies de craquelures qui se sont développées dans la peinture. Bien qu'indésirables, ces craquelures présentent un intérêt crucial permettant de juger de l'authenticité d'une peinture. Ce n'est que très récemment que les morphologies de craquelures sont exploitées afin de relier ces formes au matériau que constitue la couche picturale ainsi qu'aux méthodes employées par l'artiste. Les caractéristiques des morphologies de craquelures sont en effet liées à la matière picturale (enduits de préparation, pigments, vernis) et au mode de conservation, représentatif de l'époque et de l'artiste. Une classification statistique des figures de craquelures a été entreprise et montre leur grande variété [2]. Empreintes laissées par les contraintes mécaniques accumulées au cours du temps dans la couche picturale, les craquelures nous renseignent sur ces contraintes mécaniques ainsi que sur leurs origines : fragilisation au cours du séchage, sollicitations mécaniques (déplacements ou forces), vieillissement. En étroite collaboration avec le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France du musée du Louvre, une étude a été entreprise sur La Joconde afin de déduire des morphologies de craquelures, lorsque cela était possible, certaines techniques de peinture de l'artiste<sup>2</sup>. Une autre étude en cours concerne les morphologies de craquelures dans la série de peintures consacrées aux Apôtres de Georges de La Tour, pour laquelle peintures de l'artiste et copies n'ont pas été clairement dissociées jusqu'à présent<sup>3</sup>. Les craquelures présentent des figures très différentes les unes des autres comme on peut l'observer sur la Figure 1.4 qui présente quelques morphologies typiques : craquelures droites ou sinueuses formant des réseaux connectés ou des germes isolés,.... Cette étude est renforcée par des expériences modèles qui peuvent aider à comprendre les morphologies de craquelures observées sur les oeuvres réelles.

---

<sup>2</sup>ouvrage collectif sous la direction de C. Lahanier, "La Joconde, les mystères au coeur" C12 Editions (à paraître en 2007).

<sup>3</sup>Pauchard L., Lazarus V., Abou B., Sekimoto K., Aitken G., et Lahanier C., *Reflets de la Physique* n°3 mars 2007.

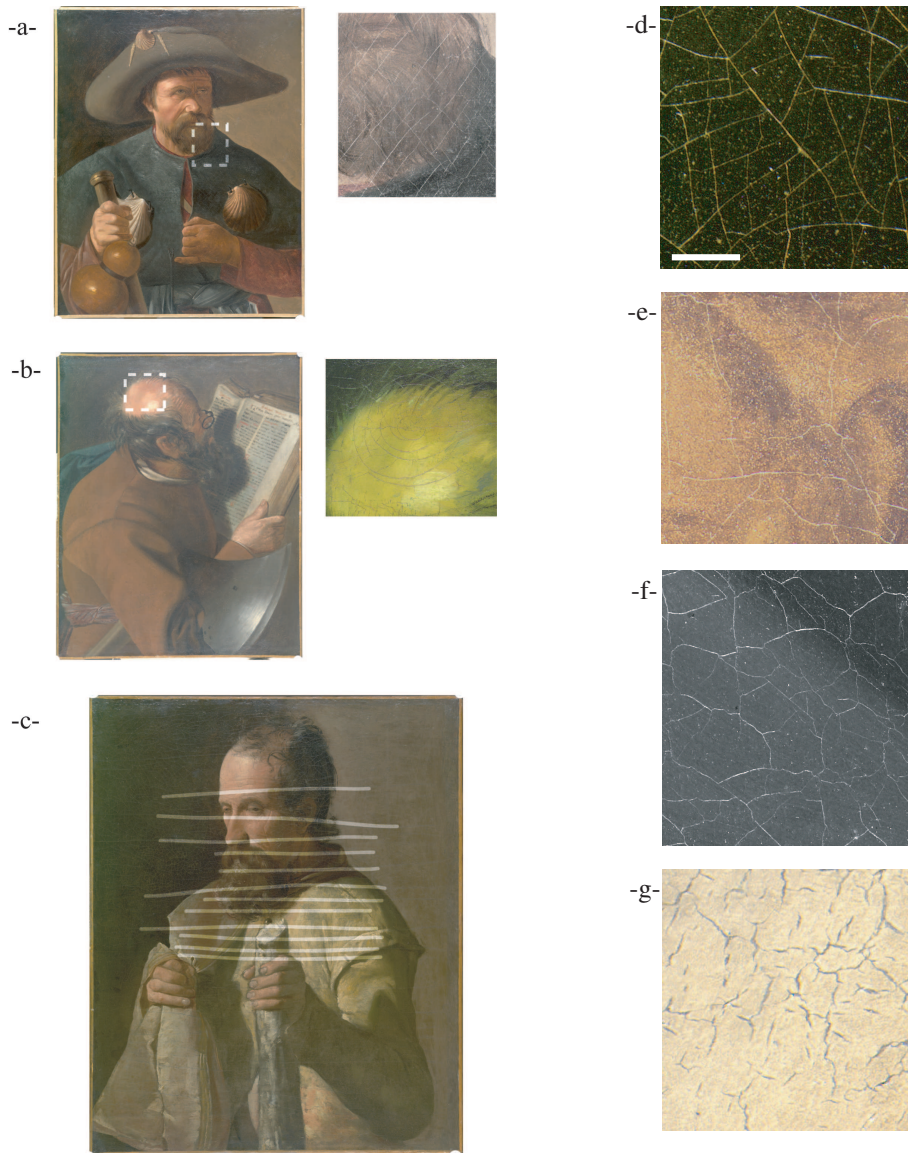


FIG. 1.4 – Quelques morphologies de craquelures tirées de la série des Apôtres de Georges de La Tour.

(a),(b),(c) : Exemples de craquelures d’“origine mécanique”. (a) Intersection de deux réseaux de longues craquelures parallèles sans doute dues à des tensions créées par le cadre lors d’opérations telles que le rentoilage ou la transposition de toile sur toile. (b) Craquelures formant des portions de spirale probablement dues à un choc. (c) Les craquelures longues, fines et parallèles entre elles probablement dues à un enroulement que la toile a subi (certaines craquelures ont été sur-imprimées pour guider l’œil). (d) Réseau dense de craquelures lisses caractéristique d’une couche rigide. (e) Craquelures sinueuses. (f) Réseau peu dense de longues craquelures sinueuses. (g) Craquelures en germes isolés. (Chaque cliché (d,e,f,g) a la même dimension ; longueur de la barre du cliché (d) : 1cm). Copyright C2RMF.

## 1.2 Système modèle

Afin de modéliser expérimentalement les morphologies de fractures, je me suis intéressé au séchage de suspensions de particules colloïdales (dimension  $< 1\mu\text{m}$ ). Une suspension colloïdale est stable en l'absence d'évaporation. Cependant, au cours de l'évaporation du solvant, la concentration des particules, et ions ou autres espèces insolubles éventuellement présents, augmente progressivement. Suivant les conditions physico-chimiques, le milieu gélifie sous l'effet des forces d'interaction colloïdales ou cristallise. Dans les deux cas, une matrice poreuse solide se forme. Le terme "gel" désignera dans toute la suite cette matrice saturée en solvant. Je me suis principalement intéressé dans ce qui suit au cas où les particules sont suffisamment polydisperses pour ne pas cristalliser.

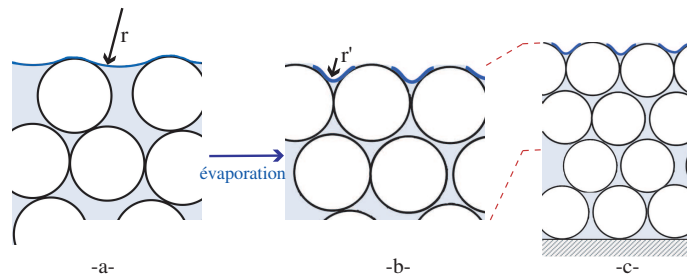


FIG. 1.5 – Représentation schématique de la formation d'une matrice poreuse au cours du séchage d'une suspension de billes colloïdales. Sous l'effet de la pression capillaire, les billes se rapprochent en surface (a), formant ainsi une matrice solide (b). L'adhésion sur un support (c) limite cette rétraction induisant des contraintes de tension dans la matrice. Ces dernières peuvent atteindre des valeurs très importantes auxquelles la couche ne peut répondre que par la formation de fractures.

Le solvant continue ensuite de s'écouler par perméation à travers l'empilement de particules. La matrice saturée en solvant constitue une couche délimitée par deux interfaces : une interface gel/substrat et une interface gel/air qui joue le rôle de surface d'évaporation du solvant. Cette dernière est schématisée sur la Figure 1.5. Les ménisques solvant/air localisés à la surface de la couche se courbent alors de plus en plus (ligne bleue du schéma Figure 1.5(b)) conduisant à une dépression dans le liquide occupant les interstices. Ceci entraîne une rétraction progressive et importante de la matrice poreuse sous l'effet des pressions capillaires [3]. Cependant la rétraction de la matrice poreuse n'est pas libre : elle est limitée par son adhésion au support ou à une sous-couche (Figure 1.5(c)). Il s'ensuit des tensions dans la couche

qui s'opposent à cette rétraction. Lorsque ces contraintes mécaniques, qui augmentent au cours du séchage, atteignent une valeur critique, on observe la nucléation de fractures à partir des défauts de la couche (hétérogénéités en surface ou volume, aspérités,...). Ceci permet de relâcher les contraintes mécaniques. Il en résulte des fractures qui se présentent sous des formes différentes selon la vitesse de séchage de la couche, l'adhésion de celle-ci sur le substrat, la composition de la couche et son épaisseur. On constate par exemple qu'une couche consolidée lentement présente moins de craquelures qu'une couche consolidée rapidement, que plus l'adhésion est importante, plus il y a de fractures.

## 1.3 Croissance directionnelle de fractures

### 1.3.1 Géométrie d'étude

Dans cette première partie, je me suis placé dans une géométrie d'étude privilégiant la croissance directionnelle. Plusieurs géométries ont permis l'étude de la croissance unidirectionnelle de fractures : les études en cellule mince [4] ou en capillaire [5] ne sont pas présentées dans ce mémoire. Je m'intéresserai ici au cas de gouttes de suspension colloïdale déposées sur un substrat plan. Au cours de l'évaporation du solvant, contrairement au cas d'une goutte d'eau pure qui se rétracte avec un angle de contact quasiment constant, une goutte d'une suspension colloïdale évolue avec une base d'aire constante due à un fort ancrage de la ligne triple [8]. La goutte sèche plus rapidement sur cette ligne de contact, induisant un courant hydrodynamique vers les bords, créant ainsi un fort gradient en particules (Figure 1.6). Un gel de particules compactées se développe alors du bord de la goutte vers son centre. Les fractures suivent le front de compaction en décrivant une trajectoire plus ou moins radiale.

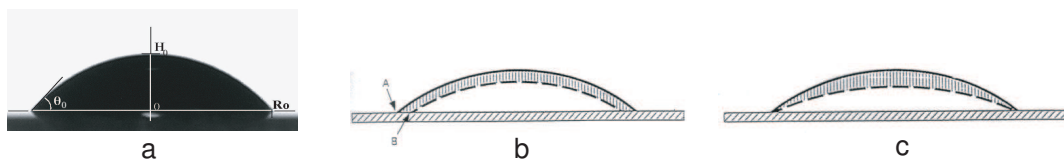


FIG. 1.6 – (a) Image en vue de profil d'une goutte déposée sur un substrat plan. (b) Dans le cas d'une goutte d'eau pure, la base de la goutte rétrécit au cours du séchage. (c) Dans le cas d'une goutte d'une suspension concentrée en particules colloïdales, la ligne triple de raccordement substrat-eau-air est fortement ancrée sur le substrat.

### 1.3.2 Influence des conditions physico-chimiques sur les figures de fractures

La suspension colloïdale considérée ici est constituée de particules de silice LUDOX HS40 ( $15 \pm 2\text{nm}$  de diamètre) dans de l'eau ; sa fraction volumique en particules est  $\phi_V = 24\%$ . Dans les conditions de pH ( $\approx 9$ ) de la suspension, les particules portent une charge de surface négative importante. On s'attend alors à ce que les forces entre particules satisfassent la théorie Derjaguin-Landau-Vervey-Overbeck (DLVO). Dans cette approche l'énergie d'interaction entre deux particules est obtenue par superposition linéaire de l'énergie d'interaction de Van der Waals et de l'énergie électrostatique. Cette théorie prédit l'existence d'une barrière de potentiel dont la hauteur dépend, entre autre, de la force ionique de la suspension. Si la quantité d'ions présents dans la suspension est faible, la répulsion électrostatique domine l'interaction de Van der Waals et les particules restent dispersées : la suspension est stable. Dans le cas contraire, l'écrantage des charges portées par les particules conduit à une diminution de la barrière de potentiel : il y a agrégation des particules. Ceci conduit à la formation d'un gel colloïdal lorsque la fraction volumique est assez importante<sup>4</sup>.

En pratique, l'écrantage des charges de surface portées par les particules peut être opéré en ajoutant un volume d'une solution de  $\text{NaCl}$  à la suspension ; on définit alors la force ionique,  $I_s$ , comme la concentration en sel ajouté à la suspension. La cinétique de gélification présentant des variations très rapides avec la barrière de potentiel DLVO, une étude rhéologique des suspensions a été entreprise en fonction de sa force ionique. Certaines mesures sont présentes sur la Figure 2.12. Pour une force ionique donnée, après une faible augmentation, la viscosité présente une forte croissance ce qui correspond à l'agrégation des particules. Puis, la viscosité diverge lorsqu'un gel solide se forme dans l'échantillon. Le processus de gélification ainsi décrit est alors caractérisé par un temps : le temps de gel,  $t_G$ , nécessaire à la formation d'un gel après l'ajout d'espèces ioniques à la suspension initialement stable. Dans le domaine de force ionique étudiée, le temps de gel,  $t_G$ , varie de plus d'une heure pour  $I_s \leq 0.2\text{mol.l}^{-1}$  à moins de 100s pour  $I_s \geq 0.4\text{mol.l}^{-1}$  et ne dépend que de la quantité d'ions ajoutée à la suspension (pour une fraction volumique de particules fixée).

Intéressons nous maintenant aux figures de fractures induites par séchage d'une goutte de suspension de particules de silice et plus précisément au rôle de la physico-chimie de la suspension sur ces figures de fractures. Nous nous plaçons dans une situation où deux processus sont en compétition :

---

<sup>4</sup>Pauchard L., Parisse F., and Allain C., *Phys. Rev. E* **59** (1999) 3737.

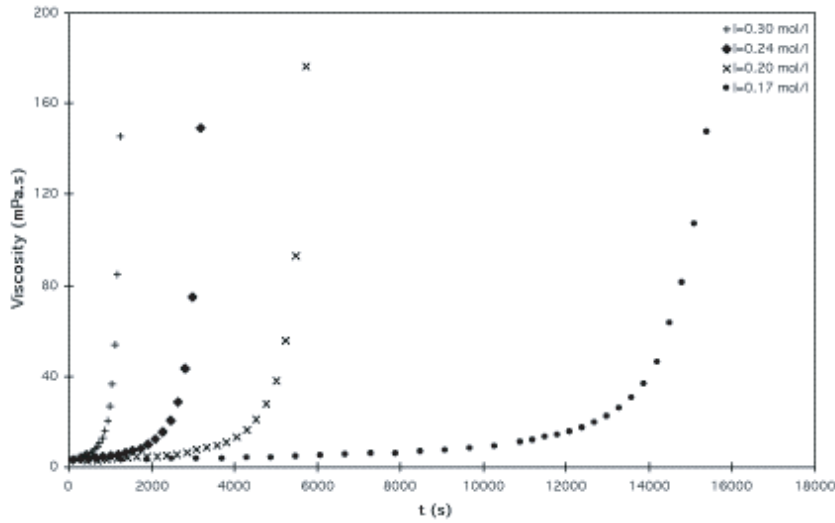


FIG. 1.7 – Variations de la viscosité avec le temps pour des suspensions de particules de silice présentant différentes forces ioniques. Après une faible augmentation, la viscosité présente une forte croissance avant de diverger.  $t_G$  est défini comme le temps pour lequel  $(\eta/\eta_{solvent})^{\frac{-1}{1.7}}$  tend vers 0 [7].

gélification (rôle des espèces ioniques présents dans la suspension) et séchage (perte de solvant). Bien que liés entre eux, ces processus sont caractérisés respectivement par le temps de gel,  $t_G$ , et le temps de séchage,  $t_D$ . Ce dernier est calculé à partir de la taille de la goutte  $R_0$  et de la mesure de la vitesse d'évaporation  $V_E$  du solvant :  $t_D = R_0/V_E$ . En fonction du rapport  $t_G/t_D$ , il est possible d'observer différentes formes de fractures (Figure 1.8).

- Lorsque le processus de séchage est plus rapide que la gélification : cas des faibles forces ioniques ( $I_s \leq 0.18 \text{ mol.l}^{-1}$ ). Les particules et espèces ioniques s'accumulent proche de la ligne triple, conduisant à la formation d'un "pied" gélifié sur le pourtour de la goutte, tandis que la partie centrale de la goutte reste fluide [10]. Un réseau régulier de fractures radiales se développe alors sur le pourtour de la goutte. Il se propage au fur et à mesure que le pied gélifié s'étend (Figure 1.8(a)).

- Lorsque la gélification a lieu bien avant le séchage : cas des fortes forces ioniques ( $0.4 \text{ mol.l}^{-1} \leq I_s$ ). La goutte gélifie de manière quasiment uniforme. Une fracture circulaire, initiée à partir de la ligne triple, se propage le long d'une trajectoire circulaire (Figure 1.8(c)).

- Lorsque les deux processus interviennent en même temps : cas des forces ioniques intermédiaires ( $0.18 \text{ mol.l}^{-1} \leq I_s \leq 0.4 \text{ mol.l}^{-1}$ ). La forme de la goutte subit cette fois de fortes modifications, telles qu'elles sont décrites dans le

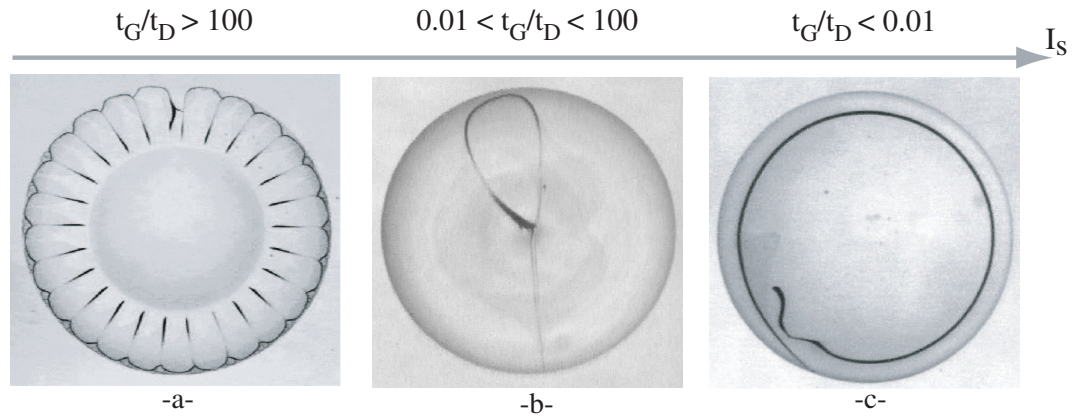


FIG. 1.8 – Vues de dessus de gouttes de suspension colloïdale, prises 15min après leurs dépositions. Chaque goutte correspond à une suspension de force ionique  $I_s$ , définissant un rapport  $t_G/t_D$  bien défini. (a) : Un réseau de fractures radiales envahit le pourtour gélifié de la goutte tandis que la partie centrale de la goutte est encore fluide. (b) : Une fracture, initiée proche de la ligne triple de la goutte, se propage après l’effondrement de la goutte. (c) : Après gélification de la goutte, une fracture se forme et présente une trajectoire circulaire. Le diamètre de chaque goutte est de 4mm.

chapitre 2.2. Les fractures qui apparaissent ensuite sont désordonnées. Une fracture, initiée à partir de la ligne triple, se propage radialement, et forme ensuite une boucle telle que le montre la Figure 1.8(b).

Dans ces trois configurations, les comportements du champ de contraintes mécaniques, régissant la propagation des fractures, sont corrélés à l’évolution de la forme de la goutte qui dépend fortement des conditions physico-chimiques de la suspension.

### 1.3.3 Formes de croissance de fractures en géométrie directionnelle

Plaçons nous à nouveau dans le cas d’une suspension colloïdale stable en l’absence d’évaporation du solvant. Habituellement, lors du séchage d’une goutte de cette suspension, le pourtour gélifié de la goutte s’étend au fur et à mesure de l’accumulation des particules (et autres composants) soumis au courant hydrodynamique dans la goutte. Dans le cas d’une goutte présentant un rapport  $H_0/R_0 \ll 1$  (voir Figure 1.6), les fractures envahissent la région gélifiée de manière directionnelle et quasistatique en formant un réseau de

fractures parallèles et périodiques tel que le décrit l'image de la Figure 1.9(a) obtenue pour une suspension de billes de Latex (diamètre moyen des billes  $\approx 0.1\mu\text{m}$ ). Cependant, dans la même géométrie, une suspension de billes de nanolatex (diamètre moyen des billes  $\approx 0.02\mu\text{m}$ ) conduit aux figures de fractures que l'on observe sur la Figure 1.9(b) : les fractures forment des arches enchevêtrées, dont les axes de symétrie sont en moyenne perpendiculaires au front de compaction. En collaboration avec Yves Couder et Mokhtar Adda-Bedia (LPS-ENS), je me suis intéressé à la dynamique de formation de ce réseau de fractures<sup>5</sup>.

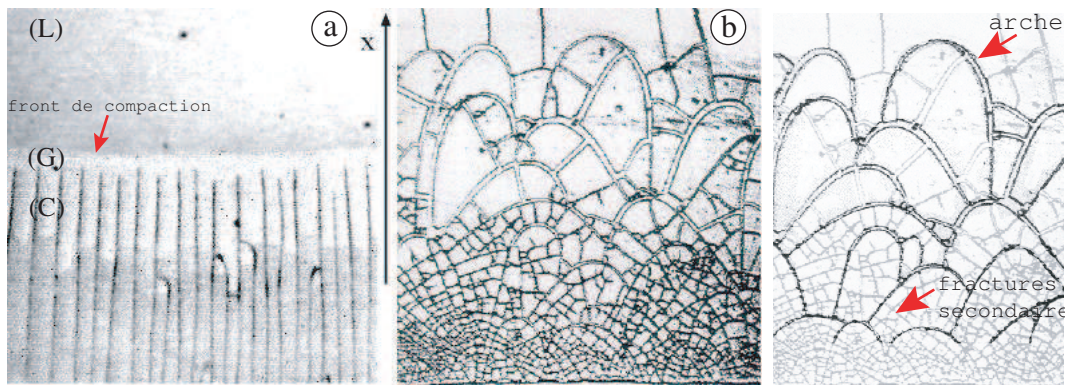


FIG. 1.9 – Croissance directionnelle de fractures au cours du séchage d'un gel de particules de Latex (a) et de nanolatex (b). Sur chaque image la croissance s'effectue selon la direction de l'axe  $x$  (gradient d'épaisseur). Sur l'image (a) : (L) désigne la région encore liquide, (G) la région où une matrice poreuse saturée en eau se consolide et (C) la région fracturée. Largeur de chaque photographie :  $500\mu\text{m}$ .

Les billes de Latex et celles de nanolatex sont constituées d'un copolymère de styrène et d'acide acrylique provenant de la société Rhodia. La fraction volumique en particules pour chaque suspension est estimée à 30% d'après des mesures de gravimétrie. Ces particules sont suffisamment rigides pour ne pas filmifier et la suspension est suffisamment polydisperse pour ne pas cristalliser.

**Etude préliminaire : fracture isolée formant une arche** Dans le gel de nanolatex, la dynamique de formation d'une fracture en arche est décrite sur la Figure 1.10. La vitesse de propagation d'une fracture donnée diminue

<sup>5</sup>Pauchard L., Adda-Bedia M., Allain C., and Couder Y., *Phys. Rev. E* **103** (2002) 123.

considérablement lorsqu'elle se rapproche du front de compaction, atteint une valeur très faible au voisinage du point de courbure maximale (apex de l'arche) puis augmente lors du retour vers la région la plus sèche. Ces mesures soulignent l'anisotropie du champ de contraintes mécaniques régissant l'ouverture de la fracture. Les valeurs mesurées mettent en évidence le caractère rapide de la propagation de ces fractures par rapport à la vitesse de progression du front de compaction qui est évaluée à  $10^{-2} \text{mm.s}^{-1}$  dans les conditions expérimentales considérées ici (hygrométrie du milieu environnant = 50%).

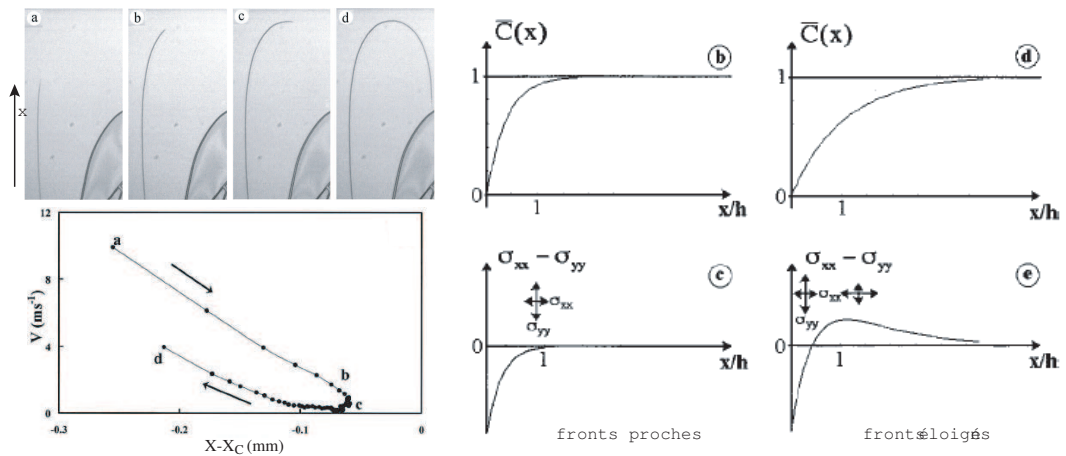


FIG. 1.10 – A gauche : images successives montrant la propagation d'une fracture en forme d'arche (intervalle de temps entre chaque cliché :  $4 \times 10^{-3} \text{s}$ ) ; largeur cliché =  $100 \mu\text{m}$ . La norme de la vitesse,  $v$ , de propagation de la fracture est donnée en fonction de la distance instantanée entre la pointe de la fracture et le front de compaction. A droite : concentration moyenne en solvant entre le front de fractures et le front de compaction et les contraintes résultantes dans le cas où les 2 fronts sont proches ou éloignés.

Afin de comprendre la courbure de la trajectoire d'une fracture isolée lorsqu'elle se rapproche du front de compaction, nous considérons un modèle destiné à calculer le tenseur des contraintes de rétraction du gel,  $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ , dans la zone du gel délimitée par le front de fractures et le front de compaction (Figure 1.10(c) et (e)). Dans cette zone l'allure du champ de concentration,  $C$ , en solvant est décrite sur la Figure 1.10 (b) et (d). La connaissance de  $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$  donne la direction privilégiée d'ouverture de la fracture. Le matériau étant considéré comme isotrope et homogène la théorie de l'élasticité linéaire permet d'écrire la distribution du tenseur des contraintes mécaniques (loi de Hooke).

Ainsi, lorsque la distance caractéristique sur laquelle s'établit le champ de concentration en solvant est suffisamment importante devant l'épaisseur du système,  $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$  présente un changement de signe. Le changement de direction dans la propagation de la fracture est alors plus favorable.



FIG. 1.11 – Evolution au cours du temps de la position du front de compaction,  $X_C$ , et du front de fractures,  $X_F$ .

**Envahissement du gel par l'ensemble des fractures** Celui-ci s'effectue par générations successives de fractures en arche comme le montre la progression discontinue au cours du temps du front de fracture, i.e. ligne fictive reliant les sommets des arches. En effet, une génération de fractures en arche envahit le gel sur une distance importante devant  $h$  pendant que le front de compaction progresse sur une petite distance. Il s'écoule ensuite une durée pendant laquelle les contraintes de rétraction augmentent dans la région gélifiée entre le front de fracture et le front de compaction. Lorsque les contraintes sont suffisamment importantes une nouvelle génération de fractures se forme et ainsi de suite. Le processus ainsi décrit met en évidence un retard à la nucléation de fractures : le seuil de nucléation est grand devant le seuil de propagation ce qui suggère le caractère *sous-critique* du processus.

Cette morphologie en arches enchevêtrées apparaît comme un processus générique lorsque la nucléation est retardée. Ce processus est confirmé par

des expériences de propagation directionnelle de fractures dans les plaques de verre contraintes thermiquement faites par Ronsin, *et al.* [10].

## 1.4 Générations de fractures : cas isotrope

### 1.4.1 Introduction

Dans cette étude, nous avons cherché à nous rapprocher des conditions de séchage uniforme nécessaire à la formation d'un gel homogène et isotrope où les fractures se forment de manière successive. La géométrie considérée n'est plus celle d'une goutte déposée sur un substrat qui, du fait du séchage plus important proche de la ligne triple, conduit à une situation directionnelle comme on l'a vu précédemment. Afin d'éviter le séchage directionnel, il faut donc ralentir le séchage à la ligne de contact. Nous nous sommes donc placés dans la situation inverse d'une goutte, en forçant la ligne de contact à s'attacher à l'arête supérieure d'un cadre circulaire (Figure 1.12(a)).

Les différentes étapes caractérisant le séchage du gel colloïdal sont distinguées en mesurant l'évolution au cours du temps de la masse du gel (Figure 1.12(b)). Au cours de la première période, le taux d'évaporation est constant et est très proche de celui du solvant pur. Le milieu se rétracte d'une valeur égale à la quantité du solvant évaporée. Ce sont en pratique essentiellement les forces capillaires qui s'opposent à l'exposition de la phase solide à l'air (Figure 1.12(c)). Le solvant est entraîné de l'intérieur vers l'extérieur pour remplacer celui qui s'est évaporé. Ensuite, différents modes de transfert du solvant prennent place à l'intérieur de la matrice poreuse. Le début de la deuxième période correspond à l'arrêt de la rétraction du matériau. La perte de solvant conduit à l'envahissement progressif des pores par de l'air. La vitesse d'évaporation n'est alors plus régie par les transferts diffusifs ou convectifs dans l'air environnant mais par les transferts à l'intérieur de la matrice poreuse. Deux situations peuvent être distinguées : soit il existe un film continu de solvant couvrant la surface des pores (régime funiculaire) et le transfert s'effectue par ce film (région grisée sur le graphe de la Figure 1.12(b)), soit la surface des pores est sèche et le transfert de solvant ne se fait qu'en phase vapeur à l'intérieur des pores : le film est discontinu (régime pendulaire - Figure 1.12(c)).

Nous allons dans la suite décrire plus précisément les différentes générations de fractures qui interviennent au cours du séchage du gel.

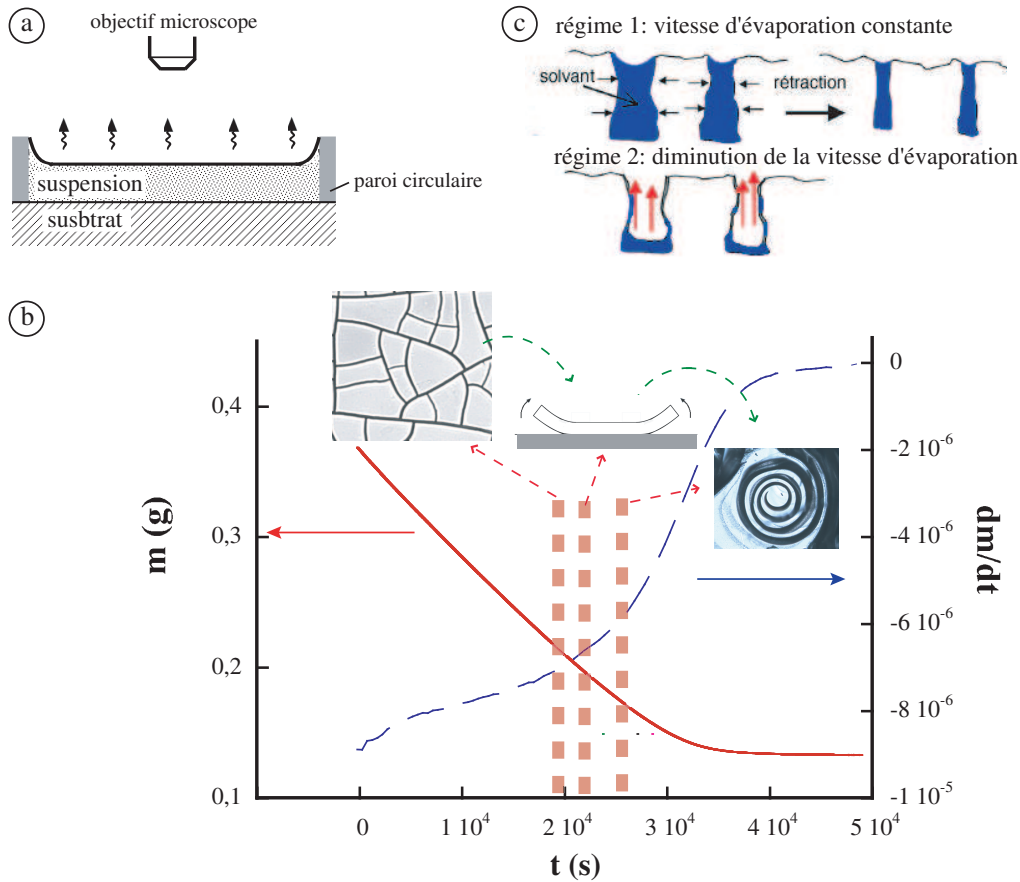


FIG. 1.12 – (a) Vue de profil du dispositif permettant la formation d'un gel dont la partie centrale présente une épaisseur uniforme. (b) Evolution de la masse,  $m$ , et de la vitesse d'évaporation,  $dm/dt$ , d'une suspension de particules colloïdales en couche mince au cours du séchage. Différentes générations de fractures apparaissent successivement aux temps indiqués par les traits verticaux en pointillés : fractures homogènes conduisant à la formation de domaines polygonaux, décollement partiel de chaque domaine par rapport au substrat, fractures "secondaires" circulaires ou en spirale dans les régions encore adhérentes au substrat. L'épaisseur de la couche à la fin du séchage est de  $800\mu\text{m}$ . (c) Représentation schématique des pores proches de la surface d'évaporation du gel. Le régime 1 correspond au régime dit capillaire. Ensuite interviennent d'autres mode de transfert du solvant dans la matrice poreuse.

### 1.4.2 Générations successives de fractures homogènes

L'épaisseur du film influence fortement l'organisation spatiale des fractures. Ainsi, différents cas peuvent être envisagés en fonction de l'épaisseur  $h$  du film (l'épaisseur est mesurée par la technique de mise au point au microscope). - Dans le cas d'un film très mince, le système n'a pas assez d'énergie pour nucléer des fractures [11].

- Dans le cas où l'épaisseur est supérieure à une valeur critique ( $h > h_c$ ) des fractures se forment, créant des segments non connectés les uns avec les autres ( $h_c \sim 1\mu\text{m}$ ) [12]. Deux configurations sont généralement observées : fracture en segment linéaire ou en étoile à trois branches. La probabilité de former des amorces en étoile à trois branches (unique source d'angles à  $120^\circ$  dans les réseaux de fractures en film mince) devient importante lorsque l'épaisseur du film est de l'ordre de grandeur de la taille des défauts du système sur lesquels germent les fractures.

- Dans le cas de film dont l'épaisseur est plus importante ( $h > h'_c$ ), les fractures se connectent les unes avec les autres, délimitant des polygones plus ou moins réguliers comme le montre la photo prise à l'état final du séchage sur la Figure 1.13(b et c) ( $h'_c \sim 20\mu\text{m}$  pour le gel de nanolatex considéré par la suite dans le cas d'un séchage à  $RH = 50\%$  à température ambiante).

Par la suite, nous considérons le cas de films dont l'épaisseur est telle que  $h > h'_c$ <sup>6</sup>.

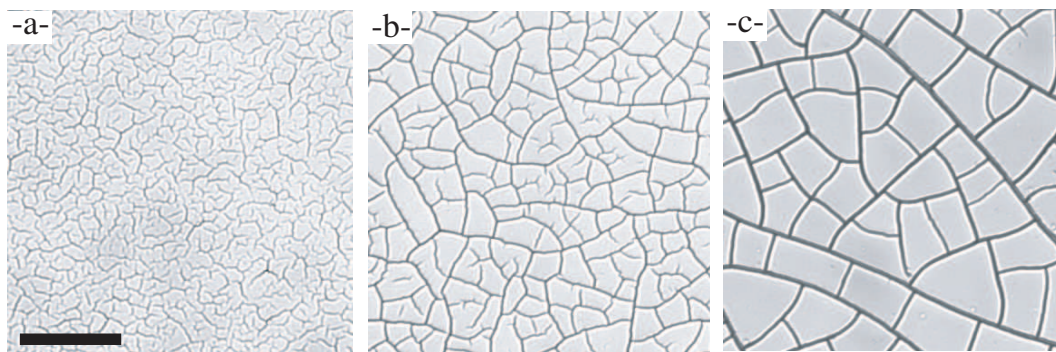


FIG. 1.13 – Figures de fractures dans des couches de particules de nanolatex, d'épaisseur croissante : (a) germes isolés ( $h \lesssim 5\mu\text{m}$ ), (b) réseau de fractures partiellement connectées et sinueuses ( $h \approx 20 \pm 5\mu\text{m}$ ), (c) réseau de fractures connectées ( $h \approx 50 \pm 5\mu\text{m}$ ). Echelle :  $20\mu\text{m}$  pour les trois clichés.

Intéressons nous à la dynamique de formation d'un réseau de fractures : les fractures envahissent le gel de manière hiérarchique, par générations suc-

<sup>6</sup>Bohn S., Pauchard L., and Couder Y., *Phys. Rev. E* **71** (2005) 046214.

cessives. La Figure 1.14(c) présente une figure de fractures homogènes dans une couche uniforme, loin de tout effet de bord. Il est possible de distinguer les premières fractures à s'être formées : ce sont les plus longues. Puis des fractures secondaires viennent se connecter perpendiculairement aux premières, divisant ainsi le plan en domaines distincts. D'autres fractures se forment alors en se connectant par leurs deux extrémités aux fractures précédentes. La série de clichés présentés sur la Figure 1.14 illustre ce mécanisme. Généralement, la génération de fractures  $n$  se connecte à la génération  $n - 1$ . Les fractures formées lors d'une génération définissent de nouvelles conditions aux limites pour le champ de contraintes mécaniques qui gouverne la formation des fractures suivantes.

La durée qui s'écoule entre deux générations successives est généralement grande devant le temps caractéristique de propagation d'une fracture, défini comme la durée qui s'écoule entre la nucléation d'une fracture et sa connexion à une fracture existante. Ce processus de fracturation intervient à la fin du régime où la vitesse d'évaporation du solvant est encore constante (premier trait vertical en pointillés sur la Figure 1.12(b)).

Le processus de division du plan cesse lorsque l'intensité des contraintes n'est plus suffisante pour nucléer de nouvelles fractures. C'est le processus de délamination qui limite les contraintes et donc la fracturation homogène. Ce mécanisme détermine alors la taille caractéristique des domaines polygonaux.

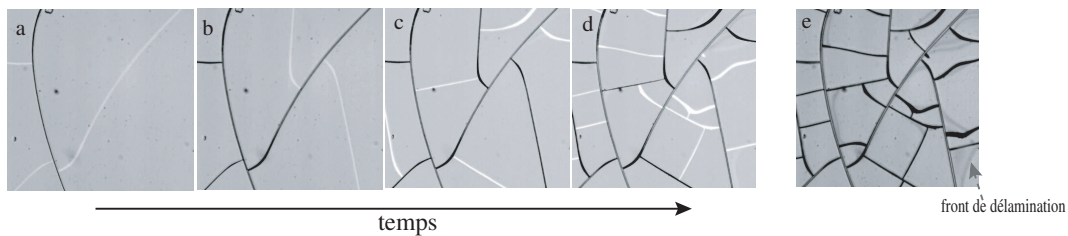


FIG. 1.14 – Générations successives de fractures divisant une couche mince en domaines polygonaux. (a b c d) Addition d'images successives présentant la génération de fracture  $n$  en noir et  $n + 1$  en blanc. En moyenne, 15s séparent deux clichés successifs. (e) Images prise à la fin de la fracturation : la délamination des domaines débute.

### 1.4.3 Fracture interfaciale

L'étude précédente a mis en évidence la formation hiérarchique de fractures délimitant des domaines plus ou moins réguliers. Cependant, le solvant présent dans les interstices de la matrice continue de s'évaporer. Le gel

continue d'être le siège de contraintes d'origine capillaire. Ces contraintes présentent une distribution dissymétrique dans un profil d'épaisseur du gel : proche de la surface d'évaporation la rétraction du gel est importante alors qu'elle est nulle à l'interface gel/substrat. Cette dissymétrie est en faveur d'une déformation hors du plan du revêtement. Cet effet cependant doit être suffisamment important pour vaincre l'adhésion du gel sur le substrat<sup>7</sup>.

Dans l'évolution du gel en cours du séchage, ce mécanisme intervient à la fin du régime capillaire (deuxième trait vertical en pointillés sur la Figure 1.12(b)).

Le phénomène de décollement (dé-adhésion) débute préférentiellement à partir des coins puis des bords d'un polygone du fait d'une concentration plus forte des contraintes mécaniques dans ces régions [13]. Le gel colloïdal étudié étant transparent, une mise au point sur le substrat permet d'observer le front de délaminé entourant la région d'adhésion gel/substrat (Figure 1.16).

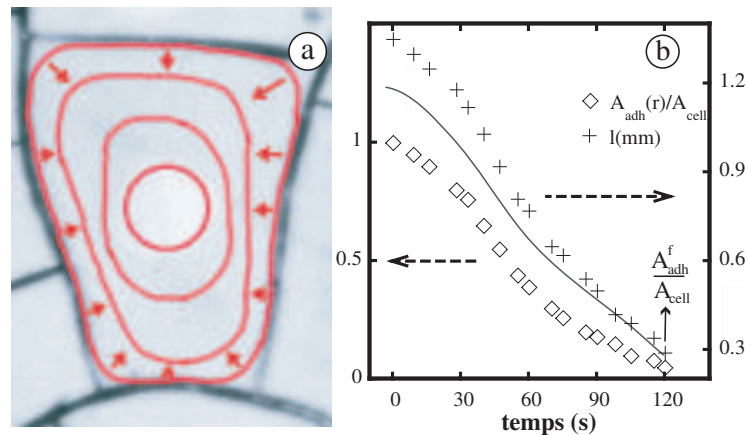


FIG. 1.15 – Cinétique du processus de délaminé en vue de dessus. (a) Superposition d'images montrant la propagation du front de délaminé surligné en rouge, au cours du temps. (b) Variation, en fonction du temps, de l'aire et de la périmétrie de la région d'adhésion d'un domaine.

A la fin du processus de décollement chaque polygone est partiellement décollé (Figure 1.15). Les régions d'adhésion sont entourées de franges d'interférence. Ces franges traduisent l'existence d'un coin d'air, qui s'est développé entre le gel et le substrat au cours de la propagation de la fracture interfaciale. Ces franges d'interférence lumineuse permettent une mesure précise de la courbure de chaque polygone. Pour un gel donné, cette dernière quantité dépend des conditions de séchage et de l'épaisseur du polygone.

<sup>7</sup>Pauchard L., *Europhys. Lett.* **74** (2006) 188.

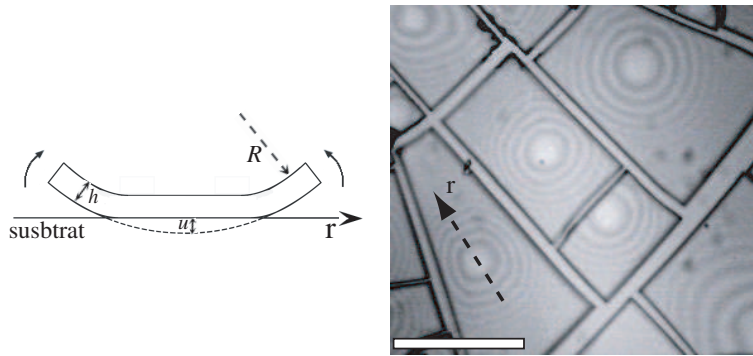


FIG. 1.16 – Figure finale présentant des polygones partiellement délaminés : les franges d’interférence observables du fait de la transparence du gel permettent de mesurer la courbure de la région délaminée des polygones (échelle :  $500\mu\text{m}$ ). A gauche : schéma en vue de profil d’un polygone selon l’axe  $r$ .

L’aire finale de la région d’adhésion est fixée par plusieurs paramètres : la physico-chimie du gel colloïdal définissant, entre autre, sa rigidité, l’épaisseur de la couche, les conditions de séchage, l’adhésion gel/substrat. Si, dans le cas d’une couche de faible épaisseur (partie gauche de l’image Figure 1.17), la délamination est quasi inexistante ou localisée proche des bords des fractures, pour des couches d’épaisseur plus importante (partie droite de l’image Figure 1.17), les régions adhérant au substrat sont de préférence circulaires à la fin du processus. Ainsi des statistiques sur le rapport entre l’aire,  $A_{adh}$ , d’une région d’adhésion et l’aire,  $A_{cell}$ , du polygone entier ont été établies. Les résultats sont résumés sur le graphe de la Figure 1.17 pour différentes conditions de séchage : séchage lent, i.e. réalisé à une hygrométrie  $RH = 70\%$  et séchage rapide, i.e.  $RH = 46\%$  (chaque point correspond à une statistique d’environ 50 domaines polygonaux). L’influence du solvant a également été étudiée : ainsi une suspension colloïdale à laquelle a été ajoutée une quantité contrôlée en éthanol, a séché dans un environnement à  $RH = 46\%$  (Figure 1.17).

Un modèle théorique permet d’expliquer, en partie, ces résultats expérimentaux. Le processus qui conduit au décollement d’un polygone est dû à la compétition entre deux phénomènes.

- D’une part un processus élastique qui conduit à un déplacement d’une région du gel hors du plan du substrat : processus similaire au flambement induit par les contraintes internes du gel.
- D’autre part un processus de dé-adhésion gel/substrat lié à la propagation d’une fracture interfaciale entre le gel et le substrat.

Le processus de délamination s’arrête lorsqu’il y a équilibre des forces en compétition. Ces dernières s’obtiennent à partir des énergies des processus

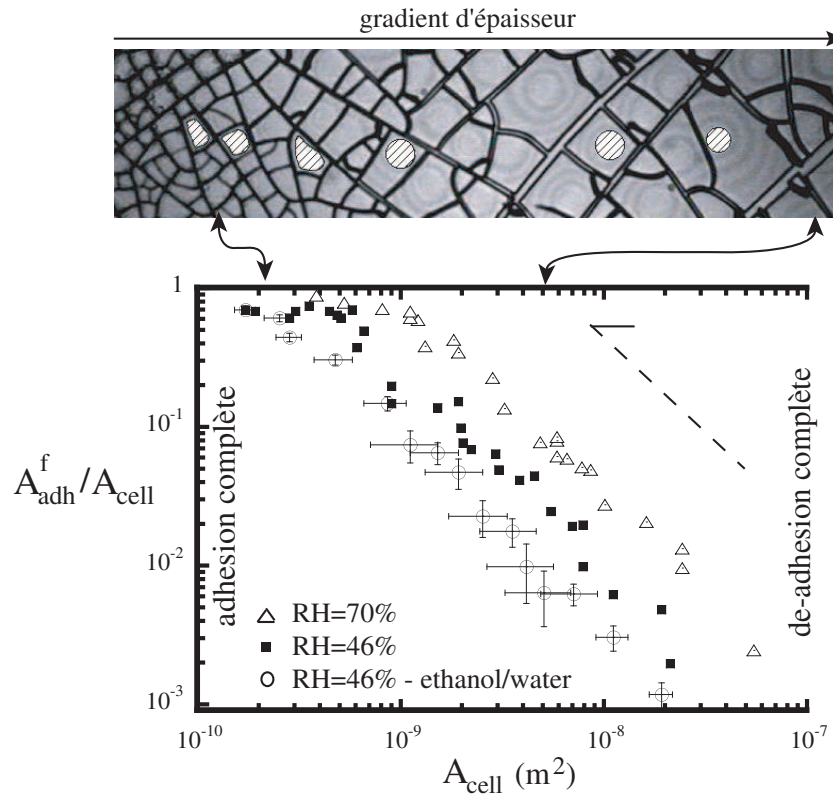


FIG. 1.17 – Image prise à la fin du séchage d’une couche de particules de nanolatex comportant un gradient d’épaisseur. Lorsque l’épaisseur est faible la région délaminiée est concentrée proche des fractures tandis que lorsque l’épaisseur est plus importante la région d’adhésion de chaque domaine est circulaire. Le graphe en échelle log-log présente les mesures de l’aire des régions d’adhésion,  $A_{adh}$ , en fonction de l’aire des domaines,  $A_{cell}$ , pour différentes couches, à la fin du séchage. La loi d’échelle obtenue avec le modèle théorique donne la pente en pointillés.

mis en jeu.

- L'énergie élastique de flambement d'une plaque mince [14] s'exprime sous la forme suivante, dans le cas d'un pli axisymétrique [15] :

$$U_{buckling} = \frac{2C}{3[12(1-\nu^2)]^{3/4}} Y \left( \frac{h}{R} \right)^{5/2} r^3 \quad (1.1)$$

où le préfacteur est de l'ordre de l'unité,  $Y$  est le module d'Young du gel (un ordre de grandeur de  $Y$  est mesuré par un procédé d'indentation via des expériences que je n'expliciterai pas ici),  $h$  l'épaisseur du gel et  $R$  le rayon de courbure du polygone (mesuré à l'aide des franges d'interférence). Cette énergie est principalement concentrée sur le pli de rayon  $r$  limitant la région d'adhésion du polygone. Cette contribution est donc favorisée lorsque la longueur du pli est minimisée, à savoir lorsque le pli s'inscrit sur un cercle.

- L'énergie liée à la propagation de la fracture interfaciale (critère de Griffith [16]) :

$$U_{adh} = 2\Gamma_{gel/sub}(A_{cell} - A_{adh}(r)) \quad (1.2)$$

où  $\Gamma_{gel/substrat}$  est l'énergie d'adhésion gel/substrat (énergie par unité de surface). Cette contribution traduit le coût d'énergie pour créer de nouvelles interfaces dans le système.

$$A_{adh}^f(A_{cell}) \propto \left( \frac{\Gamma_{gel/sub}}{Y} \right)^2 \left( \frac{R(A_{cell})}{h(A_{cell})} \right)^5 \quad (1.3)$$

L'ajustement de ce modèle aux résultats expérimentaux permet de déduire  $\Gamma_{gel/substrat}$  dans différentes conditions expérimentales. En particulier, plus l'épaisseur de la couche est faible et plus le processus de délamination est difficile. De plus, en abaissant la tension superficielle du solvant par ajout d'éthanol dans la suspension, l'énergie d'adhésion décroît.

Ces derniers résultats suggèrent l'existence possible de ponts capillaires au niveau de l'interface gel/substrat. Ces derniers peuvent être formés au cours de l'entrée d'air au niveau de l'interface gel/substrat pour compenser la perte de solvant par évaporation. La présence d'un pont capillaire engendre une pression suffisamment importante pour maintenir une adhésion entre gel et substrat jusqu'à ce que le solvant soit totalement évacué. Après une durée suffisante pour que la totalité du solvant soit évaporée, les domaines n'adhèrent plus au substrat même si leur forme courbe persiste.

### 1.4.4 Fractures secondaires

Une fois le processus de délamination partielle stabilisé, pour des épaisseurs suffisantes (voir graphe de la Figure 1.18), les régions d'adhésion gel/substrat sont préférentiellement circulaires comme nous l'avons vu précédemment. Les contraintes internes persistent principalement dans ces régions d'adhésion. Une mise en évidence qualitative de la présence de contraintes internes peut être obtenue par observation des régions d'adhésion en lumière polarisée. La biréfringence témoigne des contraintes dans ces régions circulaires alors que les contraintes sont relaxées dans les régions décollées. Ainsi, d'autres fractures peuvent se former dans ces régions. Deux morphologies ont été observées : des fractures circulaires (Figure 1.18(a)) ou formant des spirales (Figure 1.18(b)).

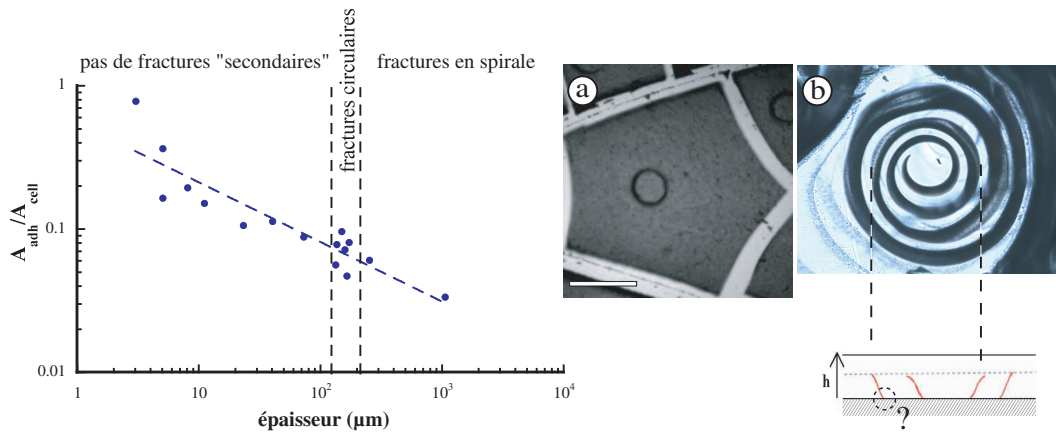


FIG. 1.18 – Graphe : taille moyenne des régions d'adhésion pour des couches d'épaisseur croissante (échelle log-log). Image (a) : fracture formant une trajectoire circulaire à l'intérieur d'une région d'adhésion (échelle  $50\mu\text{m}$ ). Image (b) : fracture formant une spirale formée de l'extérieur vers l'intérieur de la région d'adhésion ; il s'agit probablement d'une spirale conique (schéma en coupe).

Des fractures en spirale ont déjà à été observées précédemment : la référence [17] démontre que de telles fractures se forment au cours de la délamination de la couche mince. Cependant, nous nous intéressons plus précisément ici aux spirales formées une fois le processus de délamination achevé.

Le gel étant transparent, la technique de mise au point au microscope permet de mesurer assez précisément l'épaisseur de pénétration de la spirale dans le volume de gel. Les fractures en spirale sont localisées proche du

substrat et ne s'étendent pas sur toute l'épaisseur du gel. Comme le montre la représentation schématique en vue de profil Figure 1.18(b), il s'agit probablement de spirales coniques. Les surfaces de la dite fracture sont inclinées par rapport au substrat. L'angle d'inclinaison moyen de la fracture peut donner des renseignements sur la mixité des modes de fracturation de la couche. Ceci ouvre une perspective d'études sur les morphologies de fractures influencées par la troisième dimension (épaisseur du film).

La formation de ces fractures dites "secondaires" intervient après le régime capillaire (troisième trait vertical en pointillés sur la Figure 1.12(b)).

Les statistiques ont jusqu'ici montré que la position de la région d'adhésion dans le polygone semble influencer la sélection du chemin circulaire ou en spirale emprunté par la fracture (Figure 1.19). Ceci reste une hypothèse en cours d'étude.

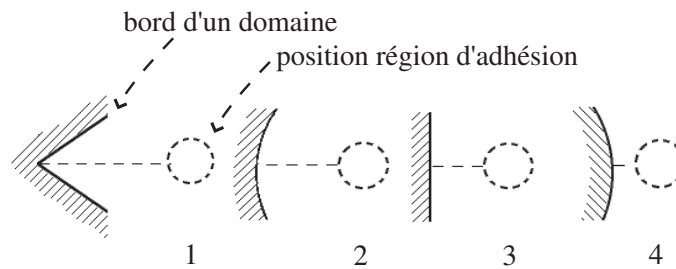


FIG. 1.19 – Les statistiques ont montré qu'à la fin du processus de délamination partielle, la position de la région d'adhésion (cercle en pointillés) est d'autant plus éloignée du bord du domaine polygonal que celui-ci est : un coin (1), un bord convexe (2), un bord droit (3) ou bord concave (4).



# Bibliographie

- [1] Hallé, F., “Eloge de la Plante“ Editions du Seuil (1999).
- [2] Bucklow S., “Formal Connoisseurship and the study of paintings techniques” ICOM Committee For Conservation (1996) disponible au C2RMF.
- [3] Brinker C. J., and Scherer G. W., in *Sol-Gel Science* (Academic Press, New York) 1990, pp. 453-488.
- [4] Allain C., and Limat L., *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 2981.
- [5] Gauthier G., Lazarus V., and Pauchard L., *Langmuir* **23** (2007) 4715.
- [6] Deegan R. D. *et al.*, *Nature* **389** (1997) 827.
- [7] Parisse F., C. Bastin C., and Allain C., in “Fluid Mechanics of Coating Processes”, edited by P. Bourgin, Second European Coating Symposium Proceedings No. 367 (France, 1997).
- [8] Pauchard L., Parisse F., and Allain C., *Phys. Rev. E* **59** (1999) 3737.
- [9] Pauchard L., Adda-Bedia M., Allain C., and Couder Y., *Phys. Rev. E* **103** (2002) 123.
- [10] Ronsin O., Heslot O., and Perrin B., *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 2352.
- [11] Atkinson A., and Guppy R. M., *Journal of Materials Science* **26** (1991) 3869.
- [12] Groisman A., and Kaplan E., *Europhys. Lett.* **25** (1994) 415.
- [13] Hutchinson J. W. and Suo Z., *Adv. Appl. Mech.* **29** (1992) 62.
- [14] Föppl A. , *Vorlesungen tech. Mech.* **5** (1907) 132.
- [15] Pauchard L., and Rica S., *Philosophical Magazine B* **78** (1998) 225.
- [16] Griffith A. A. , *Transactions Royal Soc. London*, **221** (1920) 163.
- [17] Neda Z., Leung K.-t. , Jozsa L., and Ravasz M., *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 5502.



# Chapitre 2

## Plis

### 2.1 Déformations des coques sphériques élastiques

Cette étude a fait l'objet d'une collaboration avec Yves Pomeau et Sergio Rica au Laboratoire de Physique Statistique de l'ENS <sup>1</sup>

Nous nous sommes intéressés à la déformation d'une coque sphérique élastique sous l'action de forces extérieures, ceci à travers le problème du contact entre une telle coque et un plan rigide. Cette étude met en évidence une instabilité d'ordre mécanique qui se développe par une transition discontinue. A travers une expérience très simple, nous reproduisons une situation, pour des coques, analogue au contact de Hertz pour des solides. Prenons le cas d'une demi-balle de ping-pong (ou de tennis) insérée puis comprimée entre deux plaques rigides transparentes. Pour de faibles déformations, soit des déplacements,  $\epsilon$ , de la plaque inférieure de l'ordre de l'épaisseur de la coque, le contact coque-plaque s'effectue suivant un disque circulaire (schéma (a) sur la Figure 2.1). En revanche, pour des déformations plus importantes, la partie de la coque en contact avec la plaque se renverse brusquement, laissant apparaître un creux s'appuyant sur la plaque le long d'une couronne (schéma (b) sur la Figure 2.1). Ce renversement de courbure s'accompagne de la formation d'un pli circulaire qui concentre pratiquement toute l'énergie élastique. Le changement de comportement opéré par la coque est décrit dans l'évolution de la force appliquée,  $F$ , en fonction de le déplacement,  $\epsilon$ , comme le montre le graphe de la Figure 2.1 où nous avons reporté  $FR/Eh^3$  en fonction de  $\epsilon/h$ . Ces résultats mettent en évidence un changement brusque entre

---

<sup>1</sup>Pauchard L., Pomeau Y., Rica S., *C. R. Acad. Sci. Paris* **324**, Srie II b, 1 (1997); Pauchard L., and Rica S., *Phil. Mag. B* **78** 225 (1998).

deux configurations, révélant ainsi une transition discontinue, du premier ordre, pour un déplacement critique de l'ordre du double de l'épaisseur de la coque. Cet effet est renforcé par une boucle d'hystérésis que l'on observe lors d'un cycle compression-décompression d'une coque (graphe de la Figure 2.1). Cette boucle d'hystérésis, impliquant une dissipation d'énergie, est principalement due à la friction de la coque sur le plan durant le déplacement de la couronne de contact.

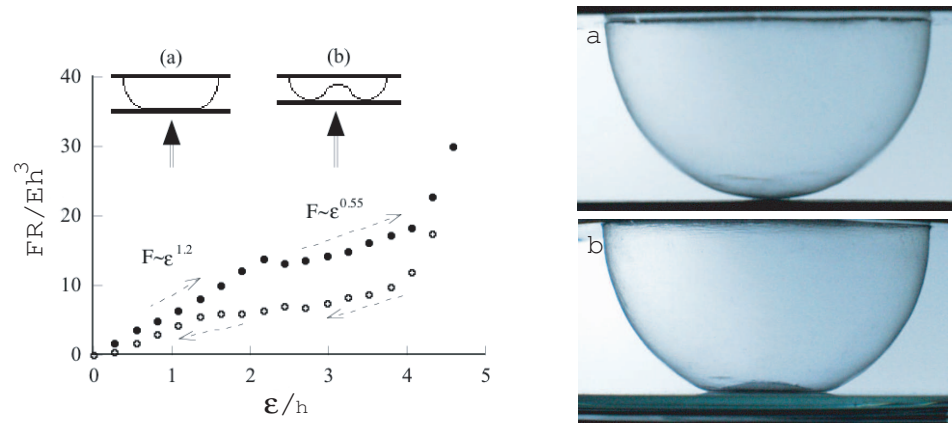


FIG. 2.1 – Variation de la force  $F$  adimensionnée en fonction du déplacement  $\epsilon$  normalisée à l'épaisseur,  $h$ , de la coque. L'expérience a été réalisée en comprimant une demi-balle de tennis entre deux plaques. Les mesures représentées par ( $\bullet$ ) correspondent à la compression de la balle tandis que celles représentées par ( $\circ$ ) correspondent à une décompression. La variation de  $F$  présente une discontinuité pour  $\epsilon/h \approx 2$  marquant une transition du premier ordre entre les deux configurations (a) et (b) illustrées en haut de la figure ( $R$  le rayon de la balle,  $E$  le module d'Young du matériau et  $\epsilon$  le déplacement de la plaque inférieure déterminant la déformation de la balle).

Dans le but de comprendre l'existence de cette transition discontinue, intéressons nous à l'énergie élastique emmagasinée dans les configurations décrites ci-dessus. Dans le cas du contact plat entre la coque et le plan, l'énergie élastique présente deux contributions : la première provient du pli circulaire qui écarte le profil de la coque de celui d'une calotte sphérique (terme en  $\epsilon^{3/2}$  dans l'expression de l'énergie  $U_I$ ); la seconde, due à l'aplatissement d'une partie de la coque sans déformation (supposée) du reste, donne lieu à une compression de la calotte sphérique nécessaire pour l'appliquer sur le plan. Cette dernière contribution est prépondérante (terme en  $\epsilon^{3/2}$  dans l'expression de l'énergie  $U_I$ ) et demande une énergie considérable qui augmente très rapidement avec la compression de la balle. Il n'est donc

pas étonnant que la coque change radicalement de configuration pour une certaine déformation, de manière à éliminer l'énergie de compression de la calotte sphérique : il ne reste plus alors qu'un pli circulaire dont l'énergie est bien plus faible que celle pour la compression (terme en  $\epsilon^{3/2}$  dans l'expression de l'énergie  $U_{II}$ ), abaissant considérablement l'énergie de la balle déformée. Deux types de comportement différents sont ainsi attendus avant et après la transition, ce qui est bien vérifié expérimentalement. Les expressions des énergies de chacune des configurations sont les suivantes :

- contact coque-plan = disque circulaire :

$$U_I = \frac{C_0}{4} \frac{Eh^{5/2}}{R} \epsilon^{3/2} + C_1 \frac{Eh}{R} \epsilon^3 \quad (2.1)$$

- contact coque-plan = couronne :

$$U_{II} = C_0 \frac{Eh^{5/2}}{R} \epsilon^{3/2} + C_2 \frac{Eh^3}{R} \epsilon \quad (2.2)$$

Notre étude est à opposer au cas d'une coque soumise à une force ponctuelle dirigée normalement à sa surface, problème opposé car l'échelle de longueur associé au chargement, i.e. la force appliquée, est cette fois-ci très inférieure au rayon de la coque. Cette situation a été étudiée de façon théorique et expérimentale par Pogorelov dans les années soixante, dans le domaine élastique (sur des demi-coques très minces en cuivre), mettant en évidence une transition continue, sans changement brusque de comportement de la coque (la minceur des demi-coques permet d'observer la transition à très faible étirement, soit dans le régime de l'élasticité linéaire).

Tout ce qui a été dit jusqu'ici s'appuie sur des déplacements restant faibles devant le rayon de la coque. Reprenons le cas d'une demi-balle de ping-pong dans la situation considérée par Pogorelov [3, 4] et augmentons l'intensité de la force appliquée de manière à ce que le déplacement  $\epsilon$  soit cette fois-ci comparable au rayon de la balle. Pour une déformation supérieure à une valeur critique, l'axisymétrie due au pli circulaire est brisée et il apparaît des singularités : la nouvelle géométrie se rapproche d'un polygone formé de trois côtés et de trois rayons reliant le point d'application de la force et les vertex du polygone. Cette structure est constituée de plis "figés" dont les angles entre les plans tangents à la surface entre deux côtés ne varient pas avec la déformation.

Considérons maintenant une coque sphérique moins rigide : il est possible d'observer le passage à des structures en polygone dont le nombre de côtés croît lorsque l'intensité de la force est augmentée, le passage entre deux configurations successives s'effectuant par une transition discontinue comme nous l'observons à travers les sauts, présents à chaque transition, dans l'évolution

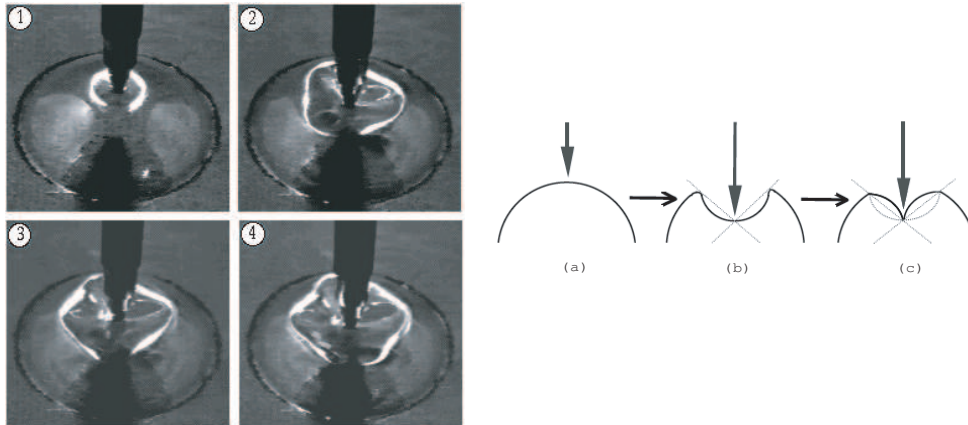


FIG. 2.2 – A droite : les photos en 1, 2, 3 et 4 ont été obtenues lors de l'appui ponctuel sur une demi-coque dont l'équateur a été immobilisé sur une plaque. Ces expériences ont été réalisées sur une demi-coque de diamètre 56mm, d'épaisseur 0.2mm et dont le matériau possède un module d'Young cinq fois moins élevé que celui d'une balle de "ping-pong". Pour une force appliquée de faible intensité, nous observons un pli circulaire centré sur le point d'application de la force (photo 1). Au-dessus d'une déformation critique, il y a brisure de l'axisymétrie : une ellipse est tout d'abord observable puis une structure en polygone composé de trois côtés (photo 2). En augmentant l'intensité de la force appliquée, nous passons ensuite à une structure à quatre (photo 3), puis cinq côtés (photo 4). A gauche : schémas en profils mettant en évidence la transformation subie par la coque lorsqu'elle est soumise à une force ponctuelle de forte intensité, dirigée normalement à sa surface (a). En (b) est représenté le retournement de la calotte sphérique due à la contrainte extérieure. L'énergie liée à ce retournement (énergie de flexion) croît linéairement avec le déplacement imposé ; au-dessus d'une certaine déformation, il devient énergétiquement plus favorable pour la coque de supprimer cette énergie d'inversion de courbure à travers une transformation de réflexion par rapport à un plan de section, dont la trace est représentée en pointillés (c). Cette transformation ne peut s'effectuer que localement, d'où une brisure de l'axisymétrie conduisant à la formation d'une structure polygonale.

de la force mesurée en fonction du déplacement. C'est ce qui est observable sur la Figure 2.2. Pour de faibles déformations, un pli circulaire est localisé au voisinage du point d'application de la force (Figure 2.2(1)); pour une valeur plus importante de cette force nous observons une structure polygonale à trois côtés (Figure 2.2(2)), puis à quatre côtés (Figure 2.2(3)), puis à cinq côtés (Figure 2.2(4)). Cette situation est très similaire au problème du flambage d'une plaque élastique sous l'effet d'une compression dans son plan. C'est ce que prédit la théorie basée sur le calcul des énergies des plis de chacune des configurations. Ces configurations à plis multiples minimisent l'énergie liée au retournement de la calotte : une fois retournée, l'extérieur de cette calotte est en compression, son intérieur en dilatation. L'énergie liée à cette inversion de courbure disparaît pour une calotte d'épaisseur nulle ; elle est donc plus faible, a priori, que l'énergie de compression due à l'aplatissement de la calotte. Néanmoins dans le cas des fortes déformations ponctuelles qui nous intéressent ici, afin de diminuer l'énergie d'inversion de courbure, il devient préférable de revenir localement à la configuration originelle (courbure vers l'extérieur), d'où une structure polygonale (schéma de la Figure 2.2). Ceci montre que pour minimiser l'énergie élastique aux grandes déformations de plaques, ou de coques, il est parfois intéressant d'itérer plusieurs fois la transformation de réflexion par rapport à un plan de section, ce qui concentre pratiquement toute l'énergie élastique sur des plis. Ceci introduit une différence importante entre les plaques élastiques réelles (avec concentration de l'énergie élastique en des points singuliers comme les *d-cones*, ou les plis) et les considérations déduites de la géométrie différentielle, qui supposent une régularité des surfaces (existence de la courbure partielle) non réalisée réellement [5].

## 2.2 Séchage de gouttes de liquides complexes

Le séchage d'une goutte déposée sur un substrat est un phénomène que l'on peut observer dans la vie courante (gouttes sur une vitre) mais c'est aussi un problème d'un grand intérêt du point de vue technologique (gouttelettes d'encre, peinture en aérosol). Des comportements très différents sont observés lors du séchage suivant la nature des constituants, leur concentration, les propriétés de mouillage du substrat, etc. Des exemples sont donnés sur la Figure 2.3 : dans certains cas, la forme finale de la goutte est simplement une auréole ou une "crêpe" aplatie (Figure 2.3-a) mais dans d'autres cas elle peut adopter, comme nous le montrons ici, la forme d'un "chapeau" (Figure 2.3-b).

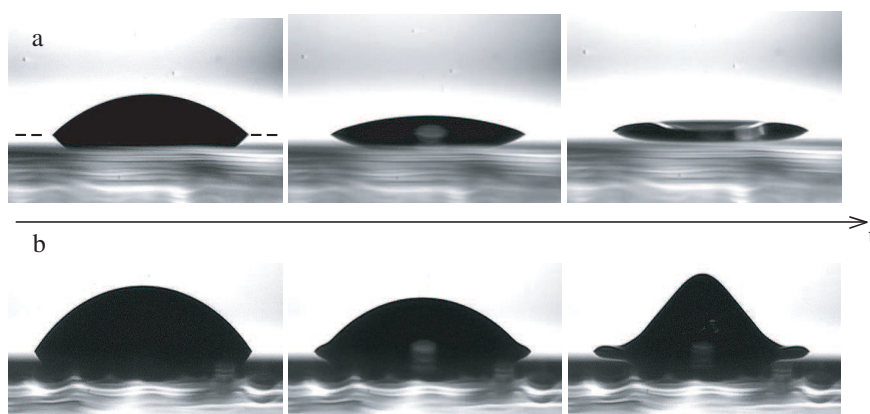


FIG. 2.3 – Vues de profil montrant l'évolution au cours du séchage de gouttes d'une solution concentrée en dextran (polymère hydrosoluble). Angle de contact initial faible (a :  $\theta_0 = 25^\circ$ ) et important (b :  $\theta_0 = 40^\circ$ ). Le substrat correspond à la ligne en pointillés sur le premier cliché de (a); le diamètre de la base de la goutte (a) est de 2mm.

Plusieurs phénomènes interviennent dans la compréhension de cette évolution complexe :

- l'*accrochage de la ligne triple* : dès le début du séchage les espèces non volatiles se déposent sur le substrat au voisinage de la ligne triple ce qui conduit à un ancrage fort de celle-ci. Aussi la goutte s'évapore avec une surface de contact constante avec le substrat [6, 7, 8].

- la *formation d'une "peau"* plus ou moins rigide ou fragile à la surface de la goutte : en effet l'accumulation des espèces non volatiles au voisinage de la surface conduit à des variations très importantes des propriétés rhéologiques locales. Le milieu initialement fluide peut devenir vitreux ou gélifié sous l'effet de l'augmentation de la concentration. Dans ce dernier cas, la "peau" étant

fragile, des fractures apparaissent sous l'effet du séchage [9, 10, 11]. Cette "peau" superficielle ralentit l'évaporation du solvant.

- la *présence d'instabilités hydrodynamiques ou mécaniques* : des instabilités hydrodynamiques peuvent être induites par des gradients de concentration et de température (l'évaporation du solvant refroidit la surface de la goutte). Ces instabilités de type Rayleigh-Bénard ou Bénard-Marangoni vont modifier la forme de la goutte [12, 13, 14, 15]. Par ailleurs lorsqu'il se forme une "croûte" rigide (gélifiée ou vitreuse) mais assez perméable pour permettre l'évaporation, la surface de la goutte se comporte comme une coque enfermant un volume qui diminue. Il en résulte une instabilité de flambement qui modifie complètement la forme de la goutte [10, 16, 17]. Nous nous intéressons ici à des conditions expérimentales telles que le système soit stable vis-à-vis des instabilités hydrodynamiques mais instables vis-à-vis de l'instabilité de flambement.

### 2.2.1 Cas d'une solution polymère

Le cas de goutte de solutions polymères a été traité dans les références suivantes : [16, 17, 18, 19].

#### Système et méthodes expérimentales

Les solutions utilisées sont constituées de Dextran, un polysaccharide hydrosoluble. Deux échantillons de Dextran de masse molaire différente ont été utilisés :  $77 \times 10^3 g.mol^{-1}$  (environ 200 monomères) et  $37.5 \times 10^3 g.mol^{-1}$  ; aucune différence de comportement n'a été observée entre les deux. La température de transition vitreuse du polymère pur (mesuré par DSC) est de l'ordre de  $220^\circ C$ . Nous avons fait varier la fraction massique en polymère  $\omega_p$  entre  $0.20g/g$  et  $0.40g/g$  ; dans tous les cas la concentration initiale est nettement supérieure à la concentration d'enchevêtrement des chaînes polymères - les solutions appartiennent au domaine concentré (Figure 2.4). La masse volumique du Dextran,  $0.61g.cm^{-3}$ , est nettement inférieure à celle de l'eau donc le système est dans une configuration stable par rapport à l'instabilité gravitationnelle solutale. Par ailleurs la tension de surface des solutions Dextran/eau décroît avec la concentration en polymère et donc le système est stable par rapport à l'instabilité de surface (Bénard Marangoni) solutale.

La température de transition vitreuse d'une solution de polymère varie avec la concentration en polymère [20]. En effet, lorsque  $\omega_p$  est faible, la température de transition vitreuse de la solution est proche de celle du solvant donc très inférieure à la température ambiante. Au contraire, lorsque  $\omega_p$  est grand, elle est de l'ordre de celle du polymère pur (ici de l'ordre de  $220^\circ C$ ).

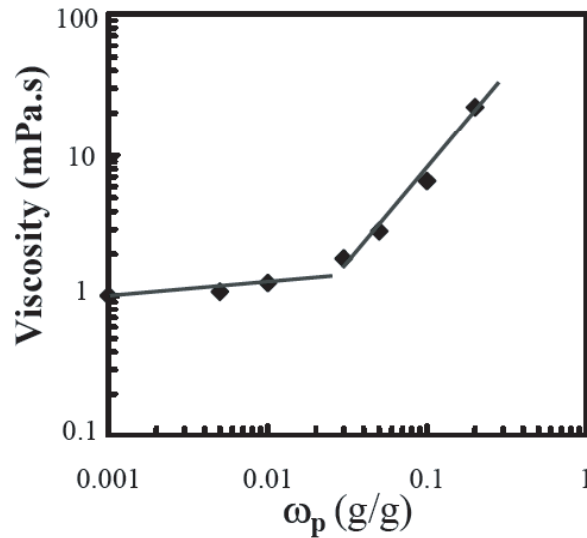


FIG. 2.4 – Viscosité de solutions de Dextran en fonction de la concentration. Les lignes ont pour but de guider l’œil.

Aussi pour une température d’expérience fixée, de l’ordre de  $20^\circ\text{C}$ , il existe une concentration de transition  $\omega_{pg}$  telle que pour  $\omega_p < \omega_{pg}$  la solution est fluide alors que pour  $\omega_p > \omega_{pg}$  elle est vitreuse. Au cours du séchage, la concentration en polymère augmentant depuis sa valeur initiale jusqu’à 100% de polymère, la solution initialement fluide devient vitreuse.

Chaque goutte est déposée sur une lame de verre de microscope. La procédure utilisée pour le nettoyage (eau pure - éthanol - séchage à  $100^\circ\text{C}$ ) nous permet en outre de faire varier les conditions de mouillage de la solution sur le substrat et donc de faire varier l’angle de contact initial de la goutte. L’ensemble du montage permettant l’observation est placé dans une enceinte permettant de faire varier l’hygrométrie entre 20% et 80%.

### Résultats expérimentaux

La Figure 2.5 présente les profils mesurés à différents instants au cours du séchage pour 3 gouttes d’angle de contact initial différent :  $\theta_0 = 25, 40, 70^\circ$  ; la concentration en polymères et l’hygrométrie sont les mêmes :  $\omega_p = 0.40\text{g/g}$ ,  $RH = 50\%$ . Les profils ont été adimensionnés dans la direction horizontale par le rayon initial de la base  $R_0$  et dans la direction verticale par la hauteur initiale de l’apex  $H_0$ . Des comportements très différents sont observés.

- Dans le cas d’un angle de contact faible ( $\theta_0 = 20^\circ$ , Figure 2.5), la goutte s’aplatit régulièrement,  $H/H_0$  décroît continûment avec le temps (Figure 2.6)

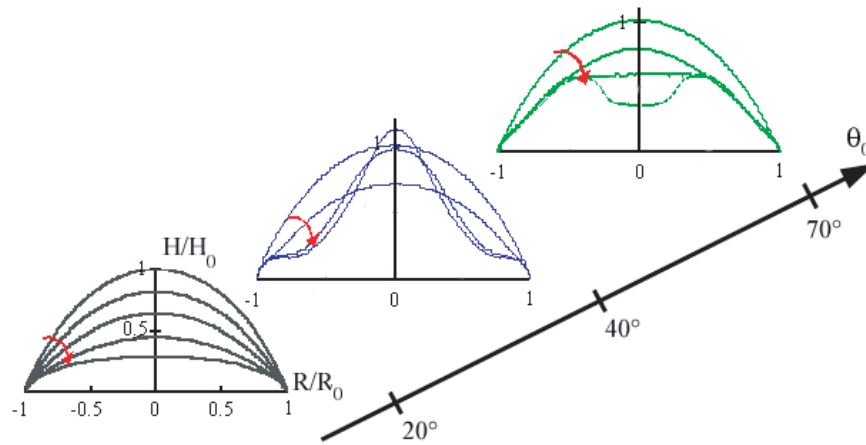


FIG. 2.5 – Superposition des profils au cours du temps. La durée séparant chaque profil d’une même expérience est de 300s.

et à l’état final la goutte a la forme d’une “crêpe” (Figure 2.3a).

- Pour un angle de contact intermédiaire ( $\theta_0 = 40^\circ$ , Figure 2.5), la goutte au cours d’une première période s’aplatit comme dans le cas précédent, puis brusquement son sommet remonte (Figure 2.6) et à l’état final elle prend la forme d’un “chapeau mexicain” (Figure 2.3b).

- Dans le cas d’angles très grands ( $\theta_0 = 70^\circ$ , Figure 2.5) au cours d’une première période la goutte s’aplatit puis brusquement son sommet se met à descendre plus rapidement (Figure 2.6) et disparaît derrière une ligne horizontale. A l’état final la goutte forme une “cuvette” avec un creux au centre limité par un bord circulaire horizontal. Le creux est clairement mis en évidence en profilométrie (Figure 2.7) [21].

### Conditions d’instabilité

Les résultats précédents montrent l’existence de deux situations suivant l’angle de contact initial. Si  $\theta_0$  est inférieur à une valeur seuil  $\theta_{0c}$  qui, pour les conditions expérimentales étudiées ici, vaut  $\theta_{0c} \approx 30^\circ$ , la forme de la goutte varie de manière continue. Si au contraire  $\theta_0$  est supérieur à  $\theta_{0c}$  l’évolution de la forme de la goutte présente un changement de régime; en particulier au bout du temps que nous noterons  $t_B$  dans la suite l’évolution de l’apex diffère du cas précédent (Figure 2.7). Ce changement de régime est associé à un processus de flambement. En effet un test simple qui consiste à chercher à pipetter la goutte montre que, tant que  $t < t_B$ , il est possible d’aspirer le liquide alors que dès que  $t$  devient supérieur à  $t_B$ , une croûte rigide s’est

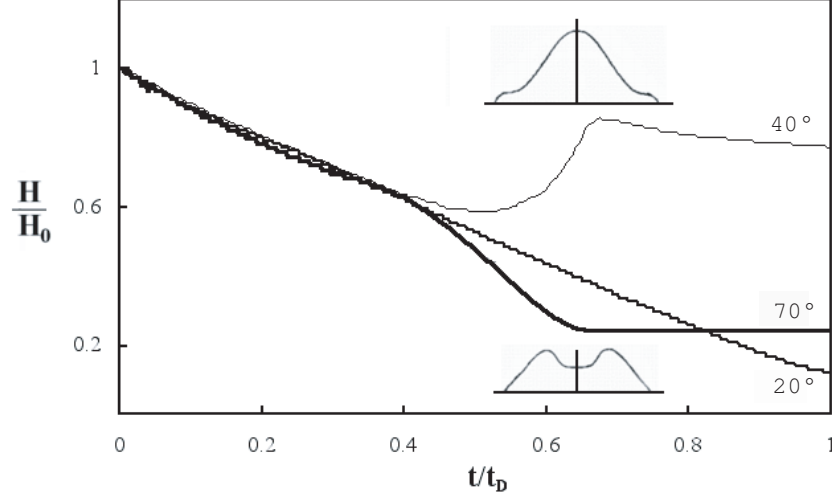


FIG. 2.6 – Diagramme spatio-temporel décrivant l'évolution de l'apex en fonction du temps pour les 2 gouttes de la Figure 2.3 ainsi qu'une goutte présentant un fort angle de contact avec le substrat.

formée à la surface de la goutte et toute aspiration est impossible sauf en crevant cette "croûte".

De manière plus quantitative, nous pouvons trouver un critère d'instabilité en comparant le temps caractéristique du séchage de la goutte,  $t_D$ , avec le temps,  $t_B$ , nécessaire pour atteindre en surface une concentration en polymères suffisante pour que localement le milieu devienne vitreux. Le temps  $t_D$  correspond au temps que mettrait une goutte d'eau pure de même géométrie à s'évaporer complètement. Dans le cas de nos expériences, l'évaporation est limitée par la diffusion de l'eau dans l'air et  $t_D$  s'exprime simplement en fonction de  $\theta_0$ ,  $R_0$ ,  $RH$ .

$$t_D = \frac{V_0}{S_0} \frac{1}{\dot{V}_E} \propto R_0^2 \quad (2.3)$$

$V_0$  et  $S_0$  étant respectivement le volume et la surface de la goutte à l'instant  $t = 0$ , la vitesse d'évaporation s'exprimant par :

$$\dot{V}_E = A(\theta_0) D_a \frac{n_{ws}(1 - RH)}{R_0} \quad (2.4)$$

Par ailleurs, le temps  $t_B$  est déterminé à partir de la conservation du flux de solvant à l'interface :

$$\dot{V}_E = D_m \nabla \omega_p \quad (2.5)$$

et du critère d'instabilité choisi : l'instabilité a lieu lorsque la surface de la goutte devient vitreuse.

$$\omega_{psurface} = \omega_{pg} \quad (2.6)$$

On en déduit ainsi :

$$t_B = f(\theta_0, RH) R_0^2 \quad (2.7)$$

$t_B$  est le temps au bout duquel la concentration en surface devient égale à  $\omega_{pg}$ . Le critère d'instabilité s'écrit alors :

$t_D < t_B$ , la goutte est sèche avant qu'une croûte visqueuse ait le temps de se former ;

$t_D > t_B$  une croûte rigide se forme au cours du séchage ; compte tenu des contraintes mises en jeu la goutte se déforme dès sa formation [17].

Nous pouvons ainsi calculer l'angle critique  $\theta_{0c}$ . Dans le cas des conditions étudiées ici, la valeur estimée pour  $\theta_{0c} \approx 35^\circ$  est en bon accord avec la détermination expérimentale.

### Différentes morphologies

Dans le cas où la goutte présente de fortes déformations ( $t_B < t_D$ ), c'est-à-dire pour des angles de contact initiaux supérieurs à  $\theta_{0c} \approx 35^\circ$ , deux modes différents de flambement sont observés suivant la valeur de l'angle de contact initial. Dans les deux cas, une inversion de courbure se produit mais elle ne se situe pas au même endroit dans le profil : dans le cas où  $\theta_0$  est juste supérieur à  $\theta_{0c}$  le cercle horizontal, perpendiculaire à l'axe d'axisymétrie où l'inversion de courbure se produit est relativement proche de la ligne triple. Au contraire pour  $\theta_0$  grand ce cercle est relativement proche du sommet de la goutte. Il en résulte des morphologies qui sont très proches de celles observées au cours du flambement de coque [22].

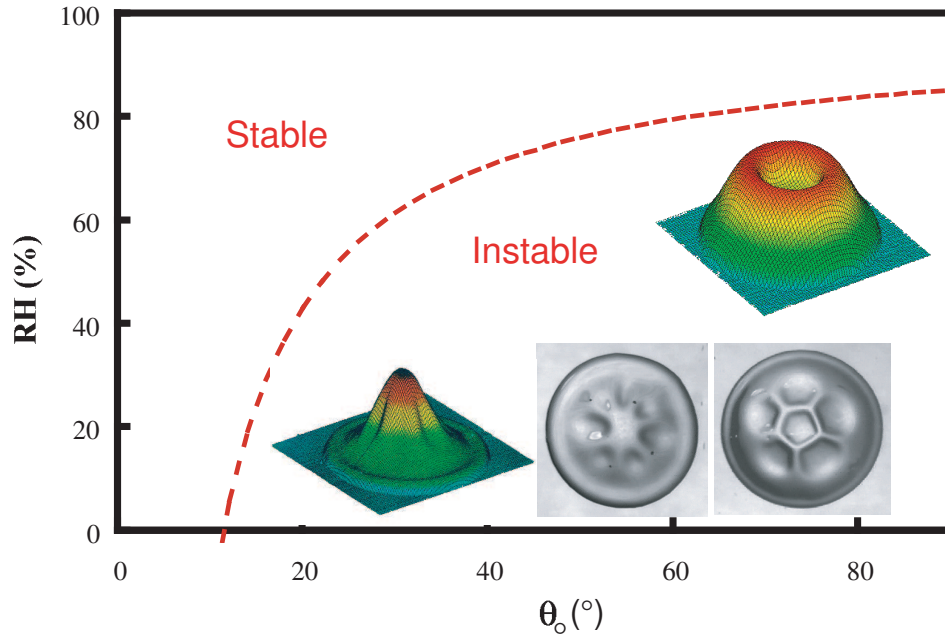


FIG. 2.7 – Diagramme décrivant les différents états obtenus après séchage de gouttes de solutions de Dextran de concentration  $\omega_p = 0.40g/g$  dans différentes conditions d'angle de contact initial,  $\theta_0$ , et d'hygrométrie du milieu environnant,  $RH$ . La courbe en pointillés délimite le mode appelé "stable" de celui dit "instable". Les modes instables conduisent à différentes morphologies dont les photos en vue de dessus et certains profils tridimensionnels<sup>3</sup> ont été représentés : "chapeau" non axisymétrique avec plis radiaux à faible hygrométrie (-1-  $\theta_0 = 30^\circ$ ,  $RH = 30\%$ ); inversion de courbure de la coque pour de grands angles de contact (-2-  $\theta_0 = 70^\circ$ ,  $RH = 50\%$ ); inversion de courbure de la partie centrale et plis radiaux pour de grands angles de contact sous faible hygrométrie (-3-  $\theta_0 = 70^\circ$ ,  $RH = 30\%$ ).

## 2.2.2 Invagination d'une coque sphérique inhomogène

### Introduction

Un des principaux objectifs de la morphogénèse consiste en l'étude des similitudes entre formes biologiques, géométriques et physiques. La gastrulation, une des étapes du développement embryonnaire, est particulièrement intéressante de ce point de vue (Figure 2.8). Cette étape, qui conduit à la formation du futur tube digestif de l'être vivant, a été principalement étudiée chez l'embryon d'oursin pour sa simplicité géométrique, sa capacité à se développer en étant immobilisé et parce qu'il présente une paroi cellulaire transparente permettant une observation précise des phénomènes qui ont lieu [23]. Nous modélisons cette transformation d'un aspect géométrique à l'aide d'un système expérimental simple<sup>4</sup>.

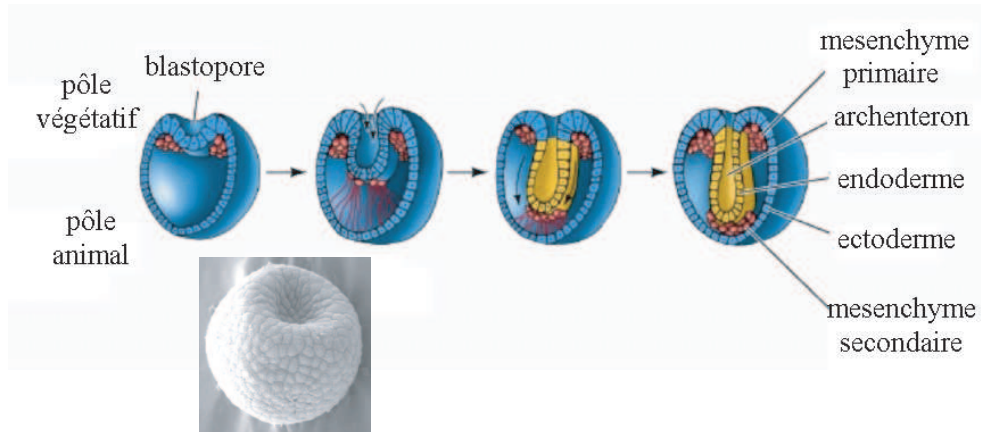


FIG. 2.8 – Stade du développement de l'embryon, appelé gastrulation. Cliché d'un embryon d'oursin réalisé par J. B. Morrill (1985). Le diamètre de l'embryon est de  $500\mu\text{m}$

Avant le processus de gastrulation proprement dit, l'embryon a une forme proche de celle d'une enveloppe sphérique creuse, la blastule constituée de 1000 à 2000 cellules selon les espèces, entourant un liquide : le blastocoele. Lors d'une phase préliminaire, une région de cette enveloppe, appelée le pôle végétatif, commence par s'aplatir et s'épaissir. Ce phénomène est la cause d'une réorganisation importante des cellules constituant la membrane dans cette région (diminution de l'adhésion entre cellules, délamination des feuilletts cellulaires). Il s'ensuit la formation d'une dépression lorsque la courbure du pôle végétatif se renverse (Figure 2.8) ce qui constitue le début du

<sup>4</sup>Pauchard L., and Couder Y., *Europhys. Lett.* **66** (5) (2004) 667.

processus d'invagination à l'intérieur du blastocoele et l'ébauche d'une structure tubulaire, appelée l'archentéron. Au cours de la poursuite de l'invagination, ce tube atteindra la région de l'enveloppe opposée à celle de départ et formera le précurseur du tube digestif embryonnaire. Afin de simuler cette transformation par un modèle physique, nous considérons le séchage d'une goutte d'une suspension de particules de Latex (billes dont le diamètre fait un dixième de micron) dans de l'eau.

### Système et méthodes expérimentales

Les expériences sont réalisées en déposant une goutte sur un substrat recouvert de Lycopodes. Ces derniers sont des grains formant une texture rugueuse dans laquelle l'air reste emprisonnée lorsqu'une goutte y est déposée. L'angle de contact de la goutte sur un tel substrat super-hydrophobe est d'environ  $160^\circ$  (Figure 2.9(a)). La goutte a la forme d'un sphéroïde de révolution autour de l'axe vertical que l'on laisse sécher à hygrométrie contrôlée. Le flux d'évaporation dans la goutte amène les billes de Latex à s'accumuler à la surface de celle-ci. Une enveloppe mince constituée par l'empilement des billes se forme, enfermant ainsi un volume de suspension (Figure 2.9(b)).

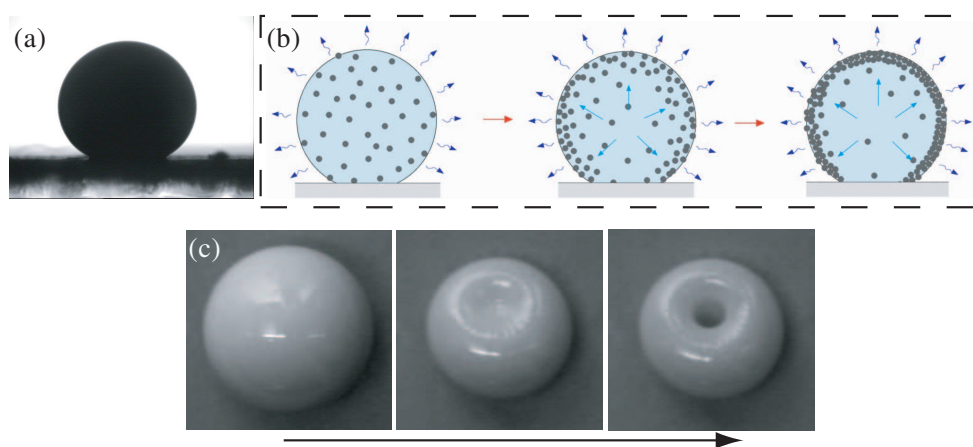


FIG. 2.9 – (a) Image, en vue de profil, de la goutte juste après son dépôt. (b) Formation d'une croûte gélifiée due à l'accumulation des composants non volatiles à la surface d'évaporation de la goutte au cours du séchage. (c) Série d'images prises au cours du séchage d'une goutte de suspension de particules de latex déposée sur un substrat super-hydrophobe (diamètre initial de la goutte : 2mm). Une dépression apparaît au sommet de la coque qui conduit à un changement de topologie sphère-tore.

Cette enveloppe, poreuse, n'arrête néanmoins pas l'évaporation du solvant

qui continue de diffuser à travers celle-ci. Par conséquent, sous l'effet de la diminution de son volume intérieur l'enveloppe est contrainte à se déformer.

## Résultats

L'accumulation des particules à l'interface liquide-air conduit à la formation d'une coque gélifiée. En fonction de la concentration initiale en particules, différentes morphologies sont observées à la fin du séchage. Pour de fortes concentrations en particules, la goutte rétrécit en ne subissant pas de changement majeur de forme. La perte de solvant est compensée par une entrée d'air au niveau de la périphérie de contact goutte/substrat. Pour de plus faibles concentrations, le gradient de concentration dans la goutte est plus important conduisant à une enveloppe plus mince et donc plus élastique, capable de se déformer sous l'effet de la diminution de son volume intérieur. Ainsi, une dépression au sommet de l'enveloppe qui conduit ensuite à un renversement de courbure de la coque. Pour des solutions suffisamment diluées, un changement de topologie apparaît : une transition sphéroïde-tore a lieu comme le montre la série d'images en Figure 2.9(c). La coque gélifiée peut être assimilée à une paroi poreuse dont la taille des pores est de l'ordre de grandeur de la dimension des particules constituant le gel. Le gradient de pression gouvernant le transport de solvant à travers la structure poreuse peut être décrit par la loi de Darcy :  $\Delta P \propto V_E$ , où  $V_E$  désigne le flux d'évaporation à la surface de la paroi poreuse. Une fois la coque gélifiée suffisamment rigide, la goutte cesse de rétrécir de manière isotrope et garde un rayon méridien constant. L'évacuation du solvant emprisonné dans cette coque soumet l'enveloppe à une dépression importante. Il s'ensuit des contraintes de compression dans l'épaisseur de l'enveloppe. Lorsque ces contraintes atteignent un seuil, le système préfère concentrer l'énergie élastique dans un pli circulaire et ainsi former un renversement de courbure dans la coque. Cette déformation est analogue au processus de flambage d'une coque sphérique mince.

Le fait qu'une unique dépression progresse ainsi est caractéristique d'une enveloppe inhomogène, c'est-à-dire présentant les mêmes propriétés mécaniques sur toute sa surface. En effet, dès que la surface au sommet de l'enveloppe change de courbure, elle passe d'une courbure concave à une courbure convexe. Le flux d'évaporation à travers une surface poreuse convexe devient de plus en plus faible car il est limité par la saturation en vapeur de solvant juste au dessus de cette partie, contrairement au cas d'une surface poreuse concave. En conséquence, la région de l'enveloppe qui se creuse présente une plus faible rigidité que le reste de l'enveloppe. Cette dépression croît progressivement pour former un tube pénétrant dans le sphéroïde. Lorsque la pointe rentrante atteint la région de l'enveloppe interne opposée à celle de

départ il se forme un tore. Le modèle physique ainsi mis en oeuvre démontre qu'un tel changement de topologie entre une sphère et un tore est possible en considérant une enveloppe inhomogène comme dans le cas de la blastule. Ce modèle décrit bien la continuité du processus de flambage d'une enveloppe sphérique par la formation d'un tube invaginant. Ce processus constitue un résultat classiquement observé dans la déformation de coques minces sphériques. Cependant dans le cas d'une sphère homogène, des dépressions apparaissent dans différentes régions de la sphère comme le montre la photo de la Figure 2.10 (on l'observe aussi couramment avec la forme en dépressions hexagonales des petits pois asséchés) [25].

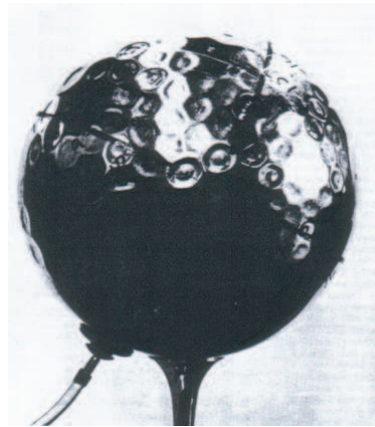


FIG. 2.10 – Coque métallique soumise à une dépression.  $\varnothing = 30\text{cm}$ ,  $R/H = 500$ . D'après Carlson (1967).

Notre étude suggère que la seconde étape (formation d'un tube s'invaginant) est simplement la continuation du processus de flambement de l'enveloppe. Ceci nécessite que cette dernière soit inhomogène, à savoir qu'une région possède des propriétés mécaniques (cohésion des cellules de la paroi) différentes du reste de l'enveloppe.

# Bibliographie

- [1] Pauchard L., Pomeau Y., Rica S., *C. R. Acad. Sci. Paris* **324**, Série II b (1997) 1.
- [2] Pauchard L., and Rica S., *Phil. Mag. B* **78** (1998) 225.
- [3] Landau L., and Lifshitz E. M. , in *Theory of Elasticity* (3rd ed. Pergamon Press, NY 1986).
- [4] Pogorelov A. V., *Am. Math. Soc.* (1988).
- [5] Ben Amar M., and Pomeau Y., *Proc. R. Soc. A*, **4 53** (1997) 729.
- [6] Adachi E., Dimitrov A.S., Nagayama K., *Langmuir* **11** (1995) 1057.
- [7] Parisse F., Allain C., *J. Phys. II* **6** (1996) 1111.
- [8] Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A., *Nature* **389** (1997) 827.
- [9] Parisse P., Allain C., *Physics of Fluids* **8** (1996) 9.
- [10] Pauchard L., Parisse F., and Allain C., *Phys. Rev. E* **59** (1999) 3737.
- [11] Annarelli C.C., Fornazero J., Bert J., Colombani J., *Eur. Phys. J., E* **5** (2001) 599.
- [12] Wang H., Wang Z., Huang L., Mitra A., Yan Y., *Langmuir* **17** (2001) 2572.
- [13] Mitov Z., Kumachva E., *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 3427.
- [14] de Gennes P.G., *Eur. Phys. J., E* **6** (2001) 421.
- [15] Nguyen V.X., Stebe K.J., *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 164501.
- [16] Pauchard L., and Allain C., *C. R. Physique (Paris)* **4** (2003) 231.
- [17] Pauchard L., and Allain C., *Europhys. Lett.* **62 (6)** (2003) 897.
- [18] Pauchard L., and Allain C., *Phys. Rev. E* **68** (2003) 05280.
- [19] Gorand Y. , Pauchard L., Calligari G., Hulin J.P., and Allain C., *Langmuir* **20 (12)** (2004) 5138.
- [20] Plazek D.J. and Ngai K.L., “The glass temperature”, in *Physical Properties of Polymer Handbook*, Part 12 AIP Press (1996).

- [21] Boffa J.M., Allain C. and Hulin J.P., *Eur. Phys. J.* **2** (1998) 281.
- [22] Timoshenko S. and Gere J.M., in *Theory of Elastic Stability* (2nd ed. New York, McGraw-Hill) 1961.
- [23] Ettensohn, C. A., “An Analysis of Invagination of the Vegetal Plate during Sea Urchin Gastrulation”, PhD Thesis. Yale University (1984).
- [24] Pauchard L., and Couder Y., *Europhys. Lett.* **66** (5) (2004) 667.
- [25] Carlson R.L., Sendelbeck R.L., and Hoff N.J., “An Experimental Study of the Buckling of a Complete Spherical Shell”, NASA Contractor Report **550** (1966).

# Conclusion

Les principaux résultats de ce manuscrit ont permis de caractériser certaines morphologies de fractures et/ou de plis qui témoignent de la signature de contraintes mécaniques importantes. Les expériences modèles ont été réalisées sur des couches minces au cours de leur consolidation. Outre l'influence des propriétés rhéologiques de la couche sur la grande variété de déformations observées, nous avons mis en évidence le rôle primordial des conditions aux limites dans les morphologies observées. Ainsi deux principales géométries ont été traitées dans ce mémoire.

- Celle de couches adhérentes à un substrat indéformable privilégiant la formation hiérarchique de fractures ;
- celle de couches supportées par une phase liquide conduisant à la formation de plis sous certaines conditions.

Une grande partie des perspectives consistent à mesurer les contraintes mécaniques dans une couche en consolidation et de les relier aux différents types de réorganisations spatiales observées comme décrit dans la partie intitulée "Projets" (mesures de contraintes moyennes dans une couche déposée sur une lame métallique flexible, mesures de micro-indentation).



# Projets

## 2.3 Morphologies

L'essentiel des projets, en cours ou au stade préliminaire, entre dans le cadre de l'ANR Jeunes Chercheurs "Morphologies" en collaboration avec Véronique Lazarus (IJLRA), Bérengère Abou et Ken Sekimoto (MSC). Les travaux portent sur les morphologies induites par relaxation des contraintes dans les couches minces. Nous nous intéressons ainsi à l'échelle mésoscopique pour laquelle la relaxation des contraintes mécaniques peut donner lieu à la formation de craquelures ou de plis (rides) dont la morphologie est très variée. Les morphologies observées constituent alors une signature des contraintes mécaniques du milieu.

La première partie, en cours d'étude, concerne les craquelures dans les couches picturales. La seconde, pas encore débuté, concerne les morphologies de plis dans le but de modéliser expérimentalement les déformations de la peau humaine.

**Craquelures dans les couches picturales (ANR)** Dans la continuité de la partie 1.1.2 présenté au chapitre I, la première partie du projet a pour but de modéliser les figures de craquelures existantes dans les couches picturales superposées des peintures d'art afin de comprendre leur formation. En particulier, les craquelures présentent des morphologies très différentes suivant la composition de la couche : germes isolés, compacité du réseau de craquelures, sinuosité des craquelures,... Aussi, l'étude des figures de craquelures a été entreprise dans des couches constituées de mélanges calibrés de particules colloïdales rigides et déformables. Dans le cas d'une suspension colloïdale constituée uniquement de particules rigides, les contraintes mécaniques augmentent au cours du séchage de la couche jusqu'à ce que des craquelures apparaissent. En revanche, pour une couche formée d'une suspension ne comportant que des particules déformables, les contraintes mécaniques augmentent seulement légèrement. Dans ce cas, la valeur des contraintes mécaniques est suffisamment faible pour ne pas conduire à la for-

mation de craquelures : la couche reste homogène. Dans le cas intermédiaire de couches formées par un mélange de particules rigides et déformables, les contraintes sont d'autant plus élevées que la proportion de particules dures est importante. Il en résulte, en fonction du mélange considéré, des craquelures qui présentent toute une gamme de morphologies différentes, que l'on peut observer dans les couches picturales.

**Modélisation expérimentale de la dynamique de déformation de la peau humaine (ANR)** Le second sujet que notre système modèle a pour but de reproduire est la peau humaine. L'idée est de modéliser la peau par une approche physique permettant d'étudier l'influence des propriétés rhéologiques décrivant l'histoire du système, ainsi que des contraintes extérieures, sur la dynamique de formation des rides.

Les rides dépendent de la nature de la peau : si ils sont plus prononcés avec l'effet du temps, la répétition de plissements sur les mêmes sites conduiront progressivement à des rides permanentes. Durant les 30 dernières années des méthodes *in vivo* ont permis d'obtenir des informations précises concernant les relations entre contraintes appliquées et déformations résultantes afin de déterminer l'influence de certains paramètres sur les propriétés mécaniques de la peau (âge, épaisseurs, pathologies,...). De plus des études théoriques, dont l'approche est physique, ont permis d'étudier la longueur d'onde et l'amplitude de rides formées en fonction des contraintes extérieures dans le cas de plaques planes élastiques<sup>5</sup> ou de couches élastiques déposées sur un milieu visqueux<sup>6</sup>. Ces études ont permis entre autre d'étudier l'amplitude des rides en fonctions de l'élasticité de la peau. Cependant il n'existe pas de système modèle expérimental permettant d'étudier l'influence du comportement mécanique d'une couche sur l'autre, chacune ayant des propriétés rhéologiques bien contrôlées (élasticité, plasticité ou viscosité) et d'étudier le comportement de couches inhomogènes. Dans la géométrie générale décrite sur la Figure 2.11, nous souhaitons étudier l'influence de la déformation d'une sous-couche sur la couche supérieure en prenant en compte la présence éventuelle de régions localement inhomogènes dans une couche donnée (zones visco-élastiques de taille de l'ordre de l'épaisseur de la couche, dans une couche élastique par exemple). Il est ainsi possible d'étudier :

- la dynamique de formation des rides, dans une couche donnée,
- leur localisation dans une couche non homogène,
- l'effet d'une sollicitation mécanique répétée d'une couche sur l'autre,

---

<sup>5</sup>M. Walter *et al.* "Biomechanical models for soft tissue simulation", *Esprit Series*, Springer-Verlag (1998), E. Cerda, and L. Mahadevan *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 074302

<sup>6</sup>Z. Huang, W. Hong, and Z. Suo *Phys. Rev. E* 70 (2004) 030601

- l'influence des propriétés rhéologiques inhérentes aux couches ainsi que des contraintes extérieures.

Les résultats expérimentaux seront de deux types : mesures dynamiques de formation et de ré-organisation des rides et mesures statiques des longueurs d'ondes et des angles entre rides. Nous proposons de comparer ces modèles aux mesures *in vivo* établies afin de mieux comprendre l'influence des contraintes extérieures sur les morphologies de rides formées.



FIG. 2.11 – Une couche (a) d’une suspension de particules de nanolatex (billes déformables) est déposée sur une membrane élastomère tendue bi-axialement (b). Après consolidation de la couche de particules colloïdales, la tension de la membrane (b) est relâchée. Il se forme un réseau de plis dont certains sont surlignés en bleu. Largeur de l’image : 3cm.

### Croissance directionnelle de fractures : relation entre dynamique et surfaces de fracture (PPF)

Une autre activité porte sur l’étude de la propagation de fractures non plus dans des couches minces mais dans l’épaisseur de celles-ci. Cette thématique entre dans le Plan Pluri Formation intitulé “Modélisation Physique des Processus en Sciences de la Terre” en collaboration avec Georges Gauthier et Hélène Massol.

Au-delà de son intérêt fondamental (caractériser les effets tridimensionnels pouvant apparaître lors du séchage), l’analogie entre les fractures dues au séchage et les fractures dues au refroidissement en fait une expérience modèle pour l’étude de la formation des colonnes basaltiques. Pour cela, nous étudions le séchage de suspensions colloïdales dans un tube capillaire en verre cylindrique dont l’extrémité supérieure est fermée tandis que l’extrémité inférieure est placée dans une enceinte dont l’hygrométrie est fixée constituant ainsi la surface de séchage.

## 2.4 Instabilités de films liquides tombant sur une fibre verticale : cas de liquides à rhéologie complexe

Collaboration avec Frédérique Giorgiutti-Dauphiné (FAST)

L'écoulement d'un film liquide autour d'une fibre intervient dans divers procédés industriels. Il met en jeu deux mécanismes d'instabilités, l'un capillaire, dû à la tension de surface du liquide et à la courbure de la fibre, l'autre hydrodynamique, dû principalement à l'inertie du fluide. Le film liquide se déstabilise systématiquement, montrant une grande variété de régimes dynamiques : régimes d'ondes solitaires, régimes de gouttes. Dans le cas de liquides newtoniens, différents régimes d'écoulements sont en cours de caractérisation en fonction des paramètres de contrôle : rayon de la fibre, viscosité du fluide, forçage en débit à l'entrée de la fibre<sup>7</sup> (image Figure 2.12).

Cependant, les liquides qui interviennent dans les procédés industriels ont une rhéologie complexe. Ainsi, leur viscosité dépend de la vitesse d'application et des effets de gonflements du film déposé peuvent apparaître sous l'effet des forces normales éventuellement développées au cours du cisaillement du fluide (Figure 2.12). Afin de modéliser ces phénomènes, je propose de caractériser expérimentalement les instabilités observées dans le cas de films liquides rhéofluidifiant et viscoélastique.

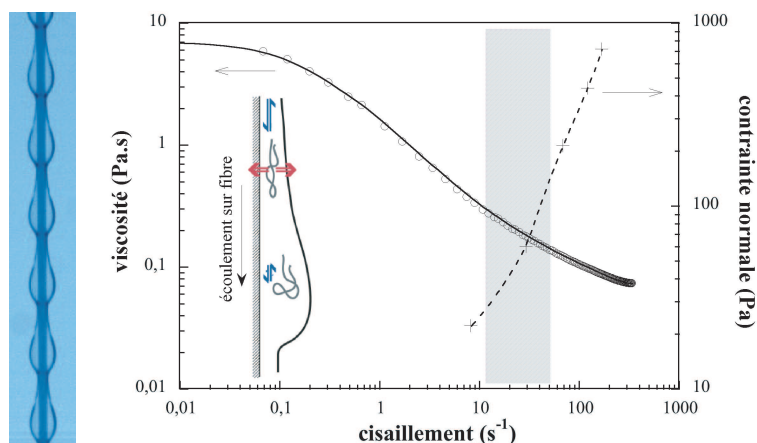


FIG. 2.12 – Image : instabilité observée dans le cas d'un fluide newtonien (F. Giorgiutti). Graphe : rhéologie d'un fluide viscoélastique (PEO).

<sup>7</sup>C. Duprat, C. Ruyer-Quil, S. Kalliadasis, F. Giorgiutti-Dauphiné, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 244502

# Annexes

## 2.5 Propriétés mécaniques de protéines en contact avec l'eau

Travail en collaboration avec D. Lourdin et M. Sabino (INRA-Nantes)<sup>8</sup>.

Le but de cette étude est de comprendre comment la structure et les propriétés mécaniques des grains de maïs sont affectées par la présence d'eau. L'endosperme est constituée par une matrice de protéines. L'une d'entre elles, la zéine qui est majoritaire du grain de maïs, joue un rôle prépondérant dans les propriétés mécaniques du grain de maïs. Les particules de zéine présentent des caractéristiques de déformation importante lorsqu'il est en présence d'eau. En fonction de la teneur en eau et de la température ambiante, la matrice formée par cette protéine présente les propriétés d'un matériau viscoélastique ou d'un solide élastique. En particulier, sa température de transition vitreuse dépend fortement de la quantité d'eau présente dans les interstices de la matrice (Figure 2.13). De plus, dans l'épis, l'effet de confinement des grains conduit à une cinétique de déshydratation non uniforme sur la surface d'un grain donné (schéma de la Figure 2.13).

Afin d'étudier les propriétés de cette matrice de zéine, nous avons construit un modèle expérimental simple en compactant des particules de zéine (grain de 100-250 $\mu$ m) et obtenir ainsi une structure poreuse. Les pastilles ainsi fabriquées sont soumises à différents protocoles de préparation qui vont influencer fortement leurs propriétés mécaniques : cycle hydratation/déshydratation à cinétique variable et à différentes températures. En particulier, si les pastilles n'ayant subi aucun protocole de préparation

---

<sup>8</sup>Sabino M. A., Pauchard L., Allain C., Colonna P., Lourdin D., Eur. Phys. J. E **20** (2006) 29

Sabino M. A. , Pauchard L., Allain C., Mangavela C., Zenga M., Lourdin D., accepted in Journal of Applied Polymer Science 2007.

sont friables, celles ayant subi une rapide hydratation et déshydratation présentent une forte cohésion entre grains et donc une grande rigidité.

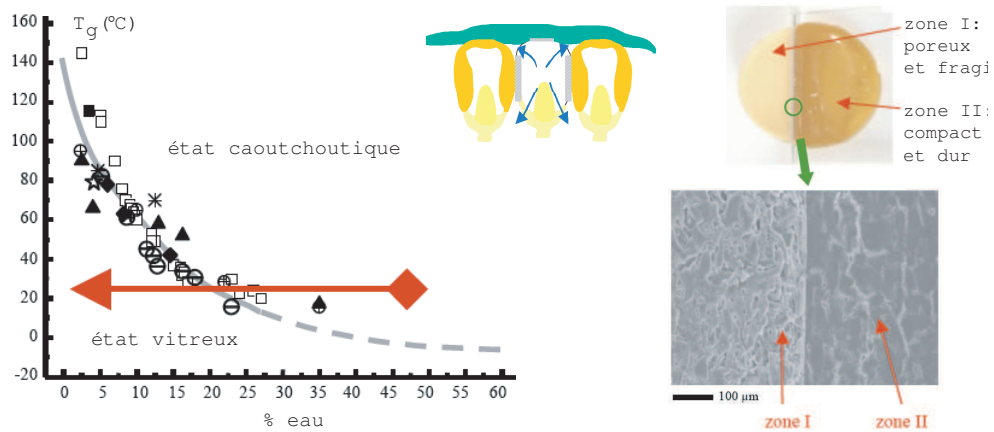


FIG. 2.13 – Graphe : variations de la température de transition vitreuse de la zéïne (protéine majoritaire du grain de maïs) en présence d'eau. Pendant le séchage à une température donnée, le milieu passe d'un état caoutchoutique à un état vitreux. Au centre : schéma représentant le confinement des grains de maïs dans un épis; la cinétique de déshydratation n'est pas uniforme à la surface d'un grain donné. A droite : système modèle : pastille poreuse formée par compaction d'une poudre de zéïne. Après hydratation, la zone I de la pastille sèche à l'air tandis que la zone II est confinée entre deux plaques de verre. Le cercle désigne les deux régions correspondant aux clichés électroniques.

Pour chaque pastille préparée, deux types d'étude ont été réalisés :

- des expériences d'infiltration d'une quantité importante d'eau (gouttes de volume variable déposée à la surface des pastilles) afin de caractériser la porosité des pastilles ;
- des expériences de séchage de la pastille une fois la structure poreuse saturée en eau, afin de mettre en évidence les contraintes mécaniques régnant dans la structure.

## 2.6 Instabilité de l'Imprimeur pour des fluides non newtoniens

Cette étude constitue une partie de la thèse de F. Varela-Lopez (thèse sous la direction de M. Rosen et M. Rabaud)<sup>9</sup>. Le problème des instabilités apparaissant dans les fluides lors d'enduction par rouleaux constitue un domaine primordial dans la technologie des revêtements. Lorsque les vitesses mises en jeu sont importantes, le fluide déposé sur le support présente une surface irrégulière. Cette instabilité, dite instabilité de l'Imprimeur, a été étudiée dans le cas de fluides newtoniens, en imposant un gradient d'épaisseur dans une expérience de Saffman-Taylor. Cependant dans la plupart des applications les fluides déposés ont les caractéristiques de fluides non-newtoniens. Dans la géométrie considérée sur la Figure 2.14a, l'interface fluide visqueux - air, initialement rectiligne, se déstabilise pour des vitesses angulaires supérieures à une vitesse critique (Figure 2.14b). L'intérêt de cette étude est alors double : du point de vue industriel l'étude du seuil de déstabilisation est primordial, d'un point de vue fondamentale lié au forme de croissance. J'ai étudié en particulier la rhéologie de deux systèmes modèles présentant des propriétés rhéofluidifiantes puis viscoélastiques.

---

<sup>9</sup>Varela Lopez F., Pauchard L., Rosen M., Rabaud M., J. Non-Newtonian Fluid Mech. **103** (2002) 123.

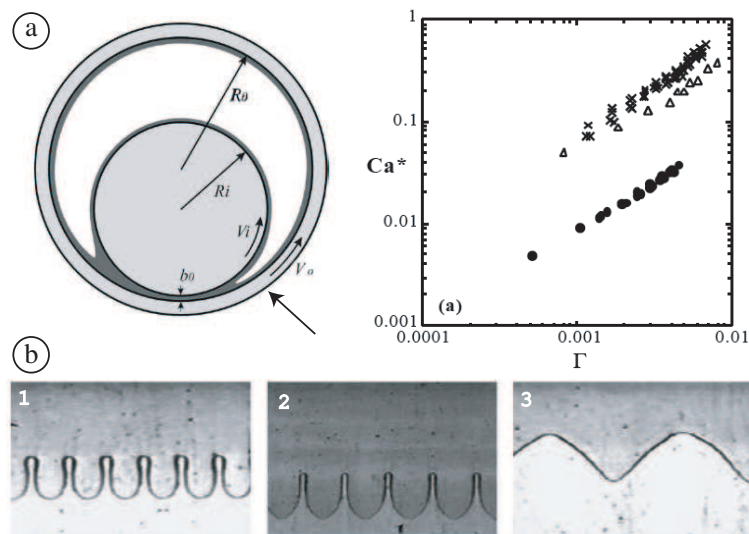


FIG. 2.14 – (a) Schéma d'enduction par rouleaux utilisé pour déposer un film sur un support plan. (b) Photographies de l'interface stationnaire liquide-air prises selon la flèche du schéma (a). (1) liquide newtonien, (2) solution de Xanthane (500ppm), (3) solution de Separan AP45 (500ppm), clichés pris au même écart au seuil. (c) Nombre capillaire au seuil de destabilisation  $Ca^* = \mu(\gamma)V/T$  ( $\mu$  : viscosité dynamique,  $\gamma = V/b_0$ ,  $T$  : tension superficielle et  $V$  : vitesse tangentielle du cylindre) en fonction du rapport d'aspect  $\Gamma = b_0/R$  (échelle log-log).