



HAL
open science

Détermination théorique et expérimentale des contraintes mécaniques induisant les fractures lors du séchage de suspensions colloïdales

Mourad Chekchaki

► **To cite this version:**

Mourad Chekchaki. Détermination théorique et expérimentale des contraintes mécaniques induisant les fractures lors du séchage de suspensions colloïdales. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT : . tel-00626937

HAL Id: tel-00626937

<https://theses.hal.science/tel-00626937>

Submitted on 27 Sep 2011

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.

THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : mécanique

Ecole doctorale Sciences mécaniques, acoustique, électronique & robotique
de Paris (ED 391)

Présentée par

Mourad CHEKCHAKI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

**Détermination théorique et expérimentale des
contraintes mécaniques induisant les fractures lors
du séchage de suspensions colloïdales**

Sous la direction de **Véronique Lazarus et Ludovic Pauchard**

Soutenue publiquement le 16 septembre 2011

devant la commission d'examen formée de

Mokhtar ADDA-BEDIA	École Normale Supérieure de Paris	<i>DR CNRS</i>	Président
Etienne BARTHEL	Saint-Gobain	<i>DR CNRS</i>	Examineur
Sylvain FAURE	CEA Marcoule	<i>Ingénieur CEA</i>	Rapporteur
Joël FRELAT	Université Pierre et Marie Curie	<i>CR CNRS</i>	Examineur
Véronique LAZARUS	Université Pierre et Marie Curie	<i>MC HDR</i>	Directrice
Ludovic PAUCHARD	Université Pierre et Marie Curie	<i>CR CNRS</i>	Invité
Yahia RHARBI	Université Joseph Fourier-Grenoble	<i>CR CNRS HDR</i>	Rapporteur

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
1 Généralités sur la solidification et la fracturation par séchage des suspensions colloïdales	7
1.1 Étapes du séchage et de la consolidation	8
1.1.1 Description générale	8
1.1.2 Description de la cinétique de l'évaporation	9
1.1.3 Description de la consolidation	12
1.1.4 Prise en compte de la géométrie de séchage	19
1.2 Formation des contraintes	21
1.2.1 Poroélasticité linéaire : équations générales	22
1.2.2 Application aux films minces	25
1.3 Formation des fractures	30
1.3.1 Notions de mécanique linéaire de la rupture	30
1.3.2 Morphogenèse des fractures dans le film	35
1.4 Conclusion	39
2 Description des suspensions colloïdales et leur cinétique de séchage	41
2.1 Suspensions colloïdales étudiées	42

2.2	Courbes de pertes de masse	43
2.2.1	Géométrie des films et dispositif expérimental	43
2.2.2	Latex29	44
2.2.3	Latex40	48
2.3	Identification du régime de compaction	52
2.4	Visualisation de l'état de surface des films par microscopie à force atomique (AFM)	54
2.4.1	AFM sur le Latex29	54
2.4.2	AFM sur le Latex40	56
2.5	Conclusion	60
3	Essais de caractérisation mécanique par microindentation	63
3.1	Principe du test d'indentation	64
3.1.1	Description générale	64
3.1.2	Les différentes pointes d'indenteur	64
3.1.3	Déroulement d'un test d'indentation	65
3.1.4	Mesure du module de Young	68
3.1.5	Mesure de la dureté	70
3.1.6	Caractérisation du fluage par la microindentation	70
3.1.7	Mesure de la ténacité à la rupture	72
3.2	Dispositif expérimental	73
3.3	Résultats expérimentaux pour le Latex40	74
3.3.1	Module de Young	74
3.3.2	Dureté	81
3.3.3	Tests de fluage	81
3.4	Résultats expérimentaux pour le Latex29	82
3.4.1	Module de Young	82
3.4.2	La dureté	84
3.4.3	Tests de fluage	84
3.4.4	Estimation de la ténacité à la rupture	86
3.5	Conclusion	88

4	Estimation des contraintes par la technique de la lame encastrée	91
4.1	Dispositif expérimental	93
4.1.1	Description du matériel	93
4.1.2	Préparation de l'expérience	94
4.2	Mesures de la déflexion au cours du séchage	97
4.2.1	Latex29	97
4.2.2	Latex40	103
4.3	Courbes de variation de la précontrainte dans les films	113
4.3.1	Modélisation	113
4.3.2	Prédiction de la poroélasticité	113
4.3.3	Précontrainte dans le Latex29	115
4.3.4	Précontrainte dans le Latex40	119
4.4	Détermination de la ténacité à la rupture	123
4.5	Conclusion	124
	Conclusion générale	127
A	Analytical and 3D finite element study of the deflection of an elastic cantilever bilayer plate	131
A.1	Introduction	132
A.2	Analytical approach	135
A.2.1	Material behavior	135
A.2.2	Energy density	135
A.2.3	Boundary conditions	136
A.2.4	Kinematic hypothesis and resolution	136
A.3	3D Finite Element calculations	137
A.3.1	Using the total stresses or the prestresses in the Stoney formulas?138	
A.3.2	Deflection versus film thickness	140
A.3.3	Influence of Poisson's modulus	143
A.4	Conclusion	147

J'exprime en premier lieu mes profonds remerciements à ma directrice de thèse, Madame Véronique Lazarus pour l'aide compétente qu'elle m'a apportée, pour sa patience et ses encouragements à finir ce travail de doctorat. Son œil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections. J'ai beaucoup appris à ses côtés. Je remercie Ludovic Pauchard pour sa relecture du manuscrit ainsi que pour avoir mis à disposition le matériel expérimental nécessaire pour le bon déroulement des expériences.

Ensuite je tiens à remercier les membres de mon jury, Monsieur Mokhtar Adda-Bedia qui m'a fait l'honneur de le présider. Mes remerciements s'adressent ensuite à Messieurs Sylvain Faure et Yahia Rharbi pour avoir accepté aimablement d'être rapporteurs de cette thèse. Leurs rapports et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail l'ont mis en valeur. Je remercie Monsieur Etienne Barthel pour bien avoir voulu examiner ce travail. J'exprime ma gratitude à Monsieur Joël Frelat pour avoir accepté d'être membre du jury, pour son aide et sa collaboration dans mon article.

Je remercie vivement Alban Aubertin et Rafaël Pidoux pour le montage de mes expériences et pour leur aide, leur bonne humeur et leur disponibilité. Un grand Merci ! À Frédéric Doumenc et Guillaume Kasperski pour les riches discussions scientifiques, leur disponibilité et leurs conseils.

Je voudrais remercier aussi les personnes du laboratoire FAST pour la bonne ambiance, la richesse humaine et les témoignages d'encouragement que chacun m'a exprimé à sa manière : Léonor Alves, Monique Sainte-Rose, Marise Labrude, Babacar Ndoye, Christian Borget, Lionel Auffray, Harold Auradou, Yann Bertho, Pierre Carles, Geory Dietze, Marc François, Georges Gauthier, Philippe Gondret, Béatrice Guerrier, Monsieur Jean-Pierre Hulin, Li Zhonghai, Anne Davaille, Jérôme Martin, Sophie Mergui, Guy-Jean Michon, Neil Ribe, Dominique Salin, François Boulogne, Laurent Talon, Andreas Yiotis, Marc Rabaud, Arghya Samanta, Frédéric Moisy, Cyprien Moize, Christian Ruyer-Quil et Mai Guerrib.

Merci à mes amis pour leur soutien et encouragements. À Sofiane, Mirou, Bil, à l'animal "Cyril", Eric Sultani, Silvia et Antonio, FLOoO, Fanny, Anna MesMess, Erika,

Colonel Nolwen, Judith et Antoine, Fahmi, Ching, Symphony, Sandeep, Francisco, Laurène et Thomas.

Enfin je remercie ma famille, ma mère Leïla, mes grands parents, mes frères et sœurs, mon tonton mumus et mes chers tatas, tontons et cousins. À ma femme chérie Sonia que je remercie de m'avoir supporté et encouragé au quotidien durant ces années de thèse.

INTRODUCTION

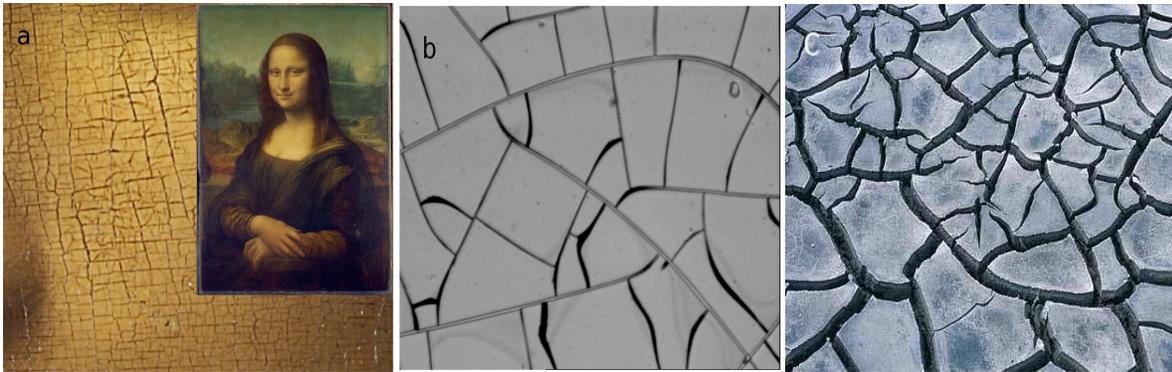


FIG. 1 – (a) Réseau de fractures dans une toile d'art ("*La Joconde*" 1503 et 1506 œuvre de *Léonard de Vinci*). (b) Fractures dans une couche mince de solution colloïdale divisant le domaine en polygones (*Images L. Pauchard [61]*). (c) Réseau de fractures dans la boue.

Les fractures qui se forment dans les matériaux, suscitent de l'intérêt dans les deux domaines de recherche industrielle et académique. L'un des phénomènes physiques, responsable de l'apparition des fractures est la consolidation. Qu'elle soit d'origine thermique ou de séchage, elle se traduit par la rétraction du matériau solide, et mène sous certaines conditions, à des morphologies de fractures diverses. C'est ces fractures

de rétraction qui font l'objet de ce travail, et on mettra plus en exergue tout le long de cette thèse les différents mécanismes qui mènent à leur formation. Ces fractures sont présentes dans différentes structures telles les systèmes micro-électromécaniques (MEMS), les argiles, les colloïdes, les peintures, les céramiques, etc. Dans la majorité des cas, leur apparition est synonyme de détérioration et d'endommagement du matériau. Suivant la fonction de la structure dans laquelle elles apparaissent, le degré de gravité lié à leur présence, peut varier de la simple altération qui induit perte d'efficacité et de performance, jusqu'à des dégâts qui conduisent à des accidents plus graves où la question de sécurité est engagée. De ce fait, comprendre les causes et les mécanismes qui conduisent à leur formation, constitue une première étape dans une démarche qui est celle de la fabrication et le dimensionnement des structures et matériaux performants répondant à cette contrainte. Bien que les fractures soient en général indésirables, on peut leur trouver des applications utiles. Un exemple d'application, où l'apparition des fractures est souhaitée, est la décontamination des surfaces irradiées à l'aide des gels auto-séchants qu'on dit "aspirables" [4]. Par un processus chimique, les particules radioactives se trouvant sur quelques microns d'épaisseur, sont aspirées dans le gel qui fracture après séchage et dont les fragments sont récupérés finalement par brossage et/ou aspiration. L'étude des morphologies des fractures dans le milieu de conservation des oeuvres d'art comme les toiles [8, 48, 63] (Fig. 1.(a)), s'avère fort intéressant dans la mesure où elle constitue un outil, qui aide à la datation et à la vérification de l'originalité de l'oeuvre. Ou bien encore, elles nous renseignent sur la nature et les propriétés mécaniques des couches de peintures ainsi que le chargement appliqué. A une échelle supérieure, dans certains milieux géologiques [32], les fractures forment de longues colonnes prismatiques comme la chaussée des géants en Irlande (Fig. 2.(a)), ou encore elles apparaissent dans la boue (Fig. 1.(c)) à la surface de la terre. Les étudier et comprendre leurs formation et caractéristiques, aideraient à remonter l'histoire, et à connaître les conditions météorologiques de leur lieu et de leur période d'apparition.

Différentes figures de fractures dues à la rétraction d'un solide, ont été observées dans divers milieux. Parcourons-les en allant des plus complexes présentant un caractère fortement 3D vers les plus simples pouvant être décrites par une géométrie 2D. Parmi les plus complexes, citons les orgues basaltiques [15, 14, 32] formées par la

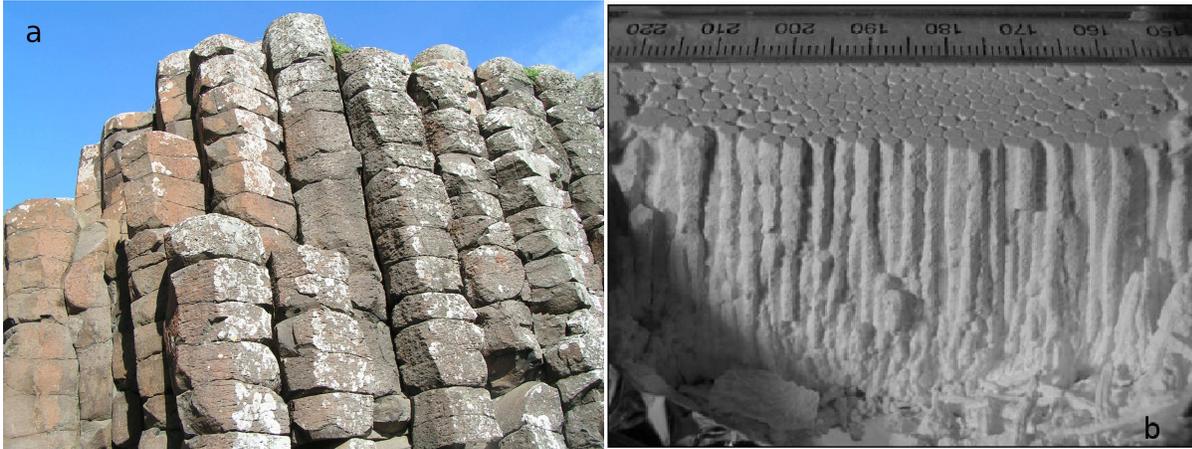


FIG. 2 – (a) Réseau de fractures formant des colonnes basaltiques (Chaussée des géants en Irlande. *Photo A. Davaille*). (b) Fractures en colonnes dans la fécule de maïs. (*Photo L. Goehring [33]*).

rétraction de la lave volcanique lors du refroidissement (Fig. 2.(a)). La formation de ces structures de fractures se produit en deux séquences [31]. Dans un premier temps, un réseau de fractures bidimensionnel, s’amorce sur la surface de la lave. Ensuite, les fractures pénètrent dans le volume en suivant un front limitant la région intermédiaire qui raccorde la partie chaude à la partie froide, caractérisée par d’importantes contraintes mécaniques. Ainsi le front de refroidissement se propage en laissant derrière lui un matériau présentant des fractures parallèles -colonnes- et perpendiculaires à celui-ci. En coupe, ces colonnes forment un pavage quasi hexagonal (Fig. 2.(a)). Ce réseau de fractures tridimensionnelles a fait l’objet de divers études expérimentales sur divers matériaux. Les premières expériences de Müller [56] réalisées sur le séchage de la fécule de maïs, reprises par Goehring *et al.* [32, 33] (Fig. 2.(b)) ont conduit aux mêmes morphologies de fractures que celles observées dans les matériaux géologiques, mettant en évidence l’analogie existante entre le refroidissement et le séchage. D’autres expériences de séchage de suspensions colloïdales en cellules capillaires resp. plates [1, 18, 19], resp. circulaires [28, 29] ont permis de se concentrer sur resp. l’espacement, resp. la jonction entre fractures.

Passons maintenant au séchage de films minces, qui retient particulièrement notre intérêt dans ce travail. Les figures de fractures obtenues dans ce cas ont une apparence caractéristique de craquelures plus au moins ordonnée, c'est-à-dire d'un réseau 2D de fissures isotropes dans le plan (Fig. 1). On les trouve dans les milieux géologiques [57, 84], elles sont communes dans la boue [45], l'argile [11], les mélanges café-eau [36] ou encore à celles apparaissant lors du refroidissement de films de céramique [47], du séchage des peintures [63], des enduits et films de suspensions colloïdales [51, 71, 73, 77, 83].

Une première façon d'aborder les problèmes de fractures de rétraction est de faire une étude purement descriptive de l'impact des différents paramètres sur la morphologie des fissures. Par exemple, les figures de fractures dans les films minces, sont généralement caractérisées par leurs aspects géométriques en espacement, ouverture, profondeur ainsi que l'angle de connexion. H. Colina et S. Roux [11] ont proposé un modèle expérimental reliant à l'épaisseur du film, l'espacement entre les fractures qui se forment lors du séchage des pâtes de mélange argile plus sable. En observant les fractures qui se forment au cours du séchage, ils ont trouvé que le paramètre d'espacement croît avec l'épaisseur du film. Cette tendance a été aussi évoquée plus tôt dans les travaux de recherche de Groisman [36] effectués sur le séchage de mélanges café-eau. Les conditions aux limites de l'échantillon influencent aussi le processus de séchage, et la morphologie finale des figures de fractures [51, 60, 62].

Une seconde façon d'aborder les problèmes de fractures de séchage est de chercher à comprendre l'impact des paramètres microscopiques qui interviennent dans le processus de séchage, sur la consolidation et la formation des contraintes responsables de la fracturation. La question du rôle des paramètres microscopiques dans le processus de séchage et leur lien dans la formation des contraintes macroscopiques, a été posée par plusieurs chercheurs depuis le milieu du XX^{eme} siècle [6, 41, 44, 53, 69]. Récemment, Russel et Tirumkudulu [82] ont tenté d'approcher le problème par une méthode d'homogénéisation. Mais due à la complexité du problème, cette première approche, ayant le mérite d'exister, demande à être approfondie par des méthodes d'homogénéisation plus rigoureuses [17].

Notre point de vue dans cette thèse est d’approcher les problèmes de fissures de séchage d’un point de vue macroscopique par la mécanique des milieux continus en supposant que le film solidifié peut être modélisé par un milieu poroélastique et que la fissuration peut être prédite par la mécanique de la rupture fragile. Notre objectif est de mettre en place un ensemble d’expériences permettant de valider cette approche. Il s’agit d’expériences de gravimétrie, de visualisation par microscopie, de caractérisation mécanique par indentation et de mesure de contraintes par la technique de la lame encastrée. Nous avons choisi de les exposer dans ce manuscrit de thèse de la façon suivante :

1. Le **premier chapitre** fait le point sur les connaissances actuelles concernant le problème de fracturation apparaissant lors du séchage de suspensions colloïdales. Dans un premier temps, nous décrivons le mécanisme de séchage et de consolidation qui permet de passer d’un film liquide à un film solide. Nous nous proposons alors de modéliser le film solide par un milieu poroélastique linéaire saturé en eau. Nous résolvons le problème mécanique correspondant afin d’obtenir une prédiction de l’évolution des champs mécaniques (déplacement, contraintes et pression) au cours du temps. Enfin, ces contraintes sont à l’origine de la formation de fissures. Nous ferons un rappel de mécanique linéaire de la rupture concernant leur propagation. L’objet de la thèse est de confronter les prédictions de la poroélasticité et de la mécanique de la rupture fragile avec des expériences. Celles-ci font l’objet des chapitres suivants.
2. Dans le **second chapitre**, nous présentons les suspensions colloïdales que nous avons utilisé dans la thèse. Il s’agit de deux suspensions aqueuses de nanobilles de latex ”dures” de même température de transition vitreuse (supérieure à la température ambiante), de taille de particules similaires mais de composition différente (qu’on ne connaît malheureusement pas de façon précise) et de concentration initiale différente. Nous les appelons Latex29 pour la moins concentrée en particules et Latex40 pour la plus concentrée. Nous décrivons leur processus de séchage et de fracturation en couplant les courbes de masse avec des images de la surface prises à l’aide d’une caméra. Ces courbes sont réalisées sur la même

géométrie que celle qui sert pour la mesure des contraintes du chapitre 4. Nous vérifions que les conditions de séchage que nous avons choisies permettent d'obtenir un séchage homogène dans l'épaisseur sans formation de peau. Ce séchage se fait de façon latérale (front de séchage se propageant du bord vers l'intérieur) pour le Latex29 et isotrope pour le Latex40 plus concentré. Nous clôturons ce chapitre avec quelques résultats d'imagerie AFM (Atomic Force Microscope).

3. Le **troisième chapitre** est dédié à la caractérisation par microindentation du film solide formé par séchage des suspensions de Latex29 et de Latex40. Il s'agit de tester le film en appliquant une force à l'aide d'une pointe d'indenteur de façon contrôlée et en récupérant des informations sur la déformation de la couche dans le but de connaître son comportement mécanique. Nous pointons la difficulté de réaliser de telles mesures sur les couches obtenues par séchage à cause du fort endommagement qui se produit sous la pointe de l'indenteur. Nous parvenons malgré tout à obtenir une estimation du module de rigidité, de la dureté et de la viscosité du film solide, ainsi que de la ténacité et de l'énergie à la rupture.
4. Le **quatrième chapitre** concerne les expériences de mesure des contraintes de séchage à l'aide du dispositif de lame encastrée. Le principe est d'étaler la suspension sur une lame flexible encastrée. Le séchage entraîne la formation de contraintes dans la couche qui provoquent la déflexion de la lame. Cette déflexion permet de remonter aux contraintes par des formules que l'on a vérifiées par des calculs EF tridimensionnels (cette vérification a fait l'objet d'une publication incluse dans l'annexe A). Le montage que j'ai réalisé permet de coupler la mesure de cette déflexion avec des images de la surface du film et donc avec les différentes étapes de consolidation et de fracturation. Nous verrons que les courbes de montée des contraintes peuvent être expliquées par la poroélasticité et la fracturation par la mécanique linéaire de la rupture.

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉS SUR LA SOLIDIFICATION ET LA FRACTURATION PAR SÉCHAGE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

Ce chapitre est consacré à une introduction bibliographique des mécanismes de consolidation et fracturation par séchage de films minces de systèmes modèles colloïdaux. Nous décrivons les mécanismes de séchage qui conduisent un film de suspension colloïdale à sa solidification puis à sa fracturation. Dans la première partie du chapitre, on introduit des définitions et des généralités sur la cinétique de séchage et la compaction des particules colloïdales. Dans la seconde partie, nous modélisons le film solidifié par un milieu poroélastique linéaire saturé en eau. Cela permet d'obtenir une prédiction de l'évolution des champs de contraintes mécaniques lors du séchage. Enfin, ces champs mécaniques sont à l'origine des fractures qui se développent lors du séchage. Ces dernières font l'objet de la troisième partie du chapitre dans laquelle on introduit dans un premier temps les notions de base de la mécanique linéaire de la rupture, ensuite on explique l'origine des fractures, leur mécanisme de propagation et le phénomène de délamination qui apparaît au cours du séchage.

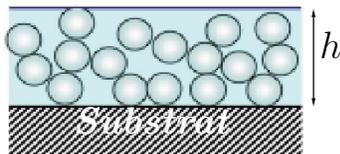


FIG. 1.1 – Film de suspension colloïdale d'épaisseur h déposé sur un substrat solide.

1.1 Étapes du séchage et de la consolidation

1.1.1 Description générale

Une *suspension colloïdale* est une substance comportant une phase continue liquide dans laquelle des particules solides sont dispersées. La taille maximale des particules est de l'ordre du micromètre ($< 1\mu m$). Cette taille permet la stabilité de la suspension par l'agitation brownienne.

Lorsqu'on dépose une couche d'une telle suspension colloïdale sur un substrat solide (FIG. 1.1) et qu'on la laisse à l'air libre, un phénomène physique naturel qui est le séchage, va entraîner la perte d'eau par évaporation. Celle-ci est responsable de la diminution du volume initial de la suspension et augmente de ce fait la concentration en particules colloïdales. Davantage d'évaporation conduit à la mise en contact des particules jusqu'à formation d'agrégats puis d'une matrice poreuse solide saturée en eau. Cette dernière qui est capable de transmettre des efforts et de développer une résistance aux déformations mécaniques, définit ce que l'on appellera *gel colloïdal solide*. Une fois le gel solidifié, son volume continue à évoluer dans le temps, on parle dès lors de la *consolidation* du film. Durant la consolidation, le film qui adhère sur le substrat se rétracte sous l'effet de l'évaporation. L'effet de l'adhésion a pour principale conséquence la frustration du film qui l'empêche de se rétracter librement dans le plan de l'interface film-substrat. De ce fait, des contraintes de tension s'opposant à sa rétraction, apparaissent. Elles croissent en intensité jusqu'à atteindre éventuellement une valeur correspondante à la limite de rupture du matériau. Suite à cette étape, des

1.1.1 Étapes du séchage et de la consolidation

fissures peuvent apparaître et envahir le film pour former un réseau de fractures. Le processus qui mène à la formation et à la consolidation des films solides par séchage de suspensions colloïdales, est complexe. Pour aller plus en avant dans sa compréhension, nous proposons de décrire le processus de séchage et la phase de consolidation d'une manière découplée. On décrira dans un premier temps la cinétique de l'eau lors de l'évaporation, et dans un deuxième temps la cinétique des particules colloïdales lors de la solidification par séchage. On se restreindra à des suspensions colloïdales aqueuses formées de particules sphériques monodisperses.

1.1.2 Description de la cinétique de l'évaporation

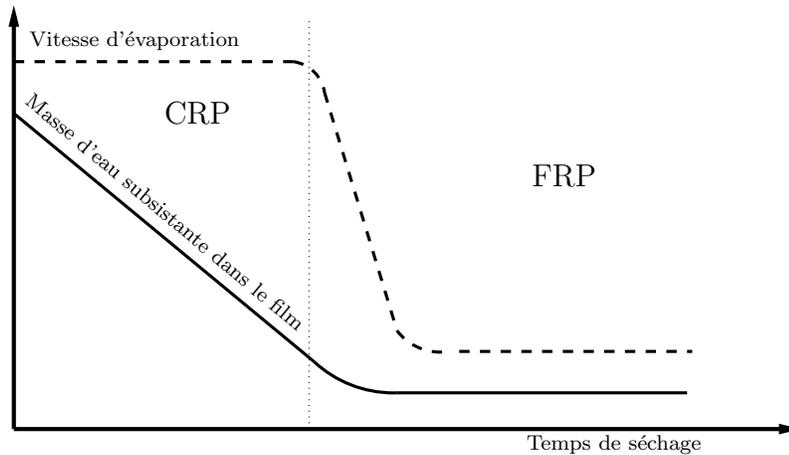


FIG. 1.2 – Courbes schématiques de la variation de la masse d'eau d'une suspension colloïdale au cours du séchage et le taux de perte de masse d'eau équivalente à la vitesse d'évaporation.

Voyons maintenant comment évolue la phase fluide qui constitue un film mince d'une suspension colloïdale, durant le processus de séchage. Notre explication s'appuie sur l'analyse de l'évolution du taux de perte de masse de l'eau, i.e. de la vitesse d'évaporation durant le séchage. Elle est représentée classiquement par la courbe de la figure 1.2. On y distingue deux périodes conformément à celles habituellement ren-

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LA SOLIDIFICATION ET LA FRACTURATION PAR SÉCHAGE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

contrées dans la littérature [78, 89]. Dans la première période la vitesse d'évaporation est constante (**C**onstant **R**ate **P**eriod) et dans la seconde période (**F**alling **R**ate **P**eriod) la vitesse est décroissante au cours du temps. Ces deux périodes qu'on décrit un peu plus en détail dans le paragraphe suivant, caractérisent la cinétique du séchage des suspensions colloïdales.

1.1.2.1 CRP : Période à vitesse d'évaporation constante : *Constant Rate Period*.

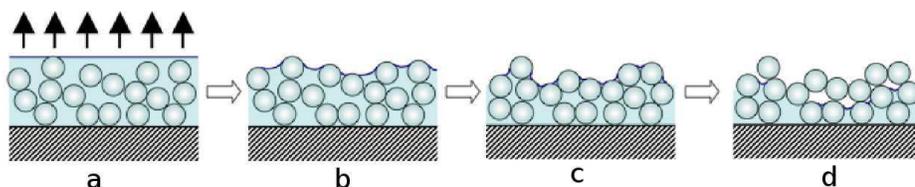


FIG. 1.3 – Étapes de séchage : (a) Perte d'eau par évaporation et concentration des particules. (b-c) Apparition des ménisques à l'interface film/air et début de consolidation du film. (d) Pénétration des ménisques dans la structure poreuse.

Cette première période du processus de séchage est caractérisée par une vitesse d'évaporation constante (FIG. 1.2). Sa durée est proportionnelle au volume initial de la suspension et dépend fortement des conditions de température et d'hygrométrie [54]. Au début de cette période, les particules qui constituent la phase dispersée, n'ont aucun impact sur la vitesse d'évaporation (FIG. 1.3.(a)) et la suspension se comporte comme de l'eau pure. Ensuite, la concentration des particules dans le film devient de plus en plus importante à cause de la diminution de la quantité d'eau dans le film ce qui marque l'apparition des ménisques eau/air et le début de formation d'un gel solide(FIG. 1.3.(b)).

La vitesse d'évaporation dans la période CRP est équivalente à la vitesse d'évaporation de l'eau pure prise dans les mêmes conditions. Si l'on considère l'absence de convection dans la vapeur au voisinage de l'interface eau/air, l'évaporation peut être décrite comme étant un phénomène de diffusion dans l'air. En régime stationnaire, le bilan de matière

1.1.1 Étapes du séchage et de la consolidation

dans le mélange eau-air à l'interface eau-vapeur, donne alors la vitesse d'évaporation globale \dot{E} sous la forme suivante :

$$\dot{E} = \frac{Dn_{es}}{h_{es}} \left(\frac{1 - RH}{n_{el}} \right) \quad (1.1)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'eau dans l'air, h_{es} est une longueur caractérisant la couche de vapeur d'eau saturante, $RH = \frac{n_{e\infty}}{n_{es}}$ est l'hygrométrie de l'air loin de la couche, n_{el} , n_{es} et $n_{e\infty}$, sont les nombres de molécules d'eau par unité de volume dans l'eau pure à l'état liquide, la vapeur d'eau saturante et dans l'air loin de la couche.

Malgré son apparente simplicité, l'application de cette formule nécessite la connaissance de l'épaisseur h_{es} de la vapeur d'eau saturante. Or cette épaisseur dépend fortement de la géométrie du film et de son environnement. En pratique elle est difficile à déterminer théoriquement, si bien qu'en général on a plutôt recours à la mesure directe de la perte d'eau pour évaluer \dot{E} .

1.1.2.2 FRP : Période à vitesse d'évaporation décroissante : *Falling Rate Period*

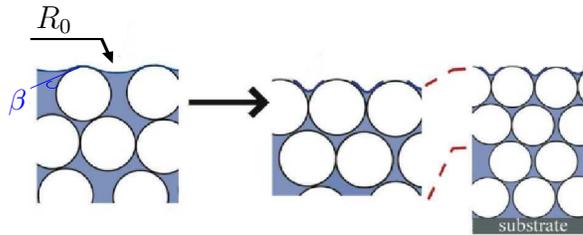


FIG. 1.4 – Schéma de la formation des ménisques à l'interface film/air.

Le début de la deuxième étape coïncide avec la fin de la période précédente CRP. Dans cette seconde période les particules gênent l'évaporation et la vitesse d'évaporation est décroissante (Fig. 1.2). Avec l'effet de l'évaporation, le rayon de courbure R_0 des

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LA SOLIDIFICATION ET LA FRACTURATION PAR SÉCHAGE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

ménisques (FIG. 1.4) devient de plus en plus petit provoquant de cette manière une dépression dans le liquide sur la partie supérieure du film. Cette dépression traduite par la pression capillaire, est fonction de la tension de surface $\gamma_{e,a}$ du liquide avec l'air, le rayon de courbure des ménisques R_0 (FIG. 1.4) et l'angle de contact β que fait l'interface eau/air avec la surface des particules. Son expression est donnée par la loi de Laplace :

$$\Delta P = -2 \frac{\gamma_{e,a}}{R_0} \cos(\beta) \quad (1.2)$$

Ainsi, la variation de l'intensité de la pression dans l'épaisseur du film engendre un gradient qui provoque le transport de l'eau vers l'interface film/air à travers les espaces inter-particules. Ce transport devient de plus en plus lent et dépendant des rétentions qui persistent entre l'eau et les particules. Une fois que le réseau de particules devient compact, l'interface liquide/vapeur pénètre du haut du film dans son épaisseur (FIG. 1.3.(d)), les pores se vident progressivement de toute l'eau et la vitesse d'évaporation qui devient insensible aux conditions extérieures chute d'une manière remarquable.

1.1.3 Description de la consolidation

1.1.3.1 Description générale

Passons maintenant aux explications relatives à la formation du gel solide et aux mécanismes qui permettent sa consolidation. Dans cette partie, on suit l'évolution des particules colloïdales, liée aux forces qui dominent leur consolidation. Au début du séchage, les particules colloïdales qui obéissent au mouvement brownien sont dispersées dans l'eau, constituant ainsi une suspension stable. Au cours de l'évaporation la densité en particules augmente ainsi que la viscosité de la suspension. À la fin de cette phase, les particules sont contraintes de se rapprocher et rentrent en contact les unes avec les autres pour former des agrégats puis finalement un réseau de particules caractéristique d'un solide.

1.1.1 Étapes du séchage et de la consolidation

D'un point de vue macroscopique, la consolidation correspond à l'évolution du gel dans le temps, à partir du début de l'évaporation jusqu'à la formation d'un solide poreux sec. D'un point de vue microscopique, la consolidation correspond à la compaction et à la déformation des particules colloïdales.

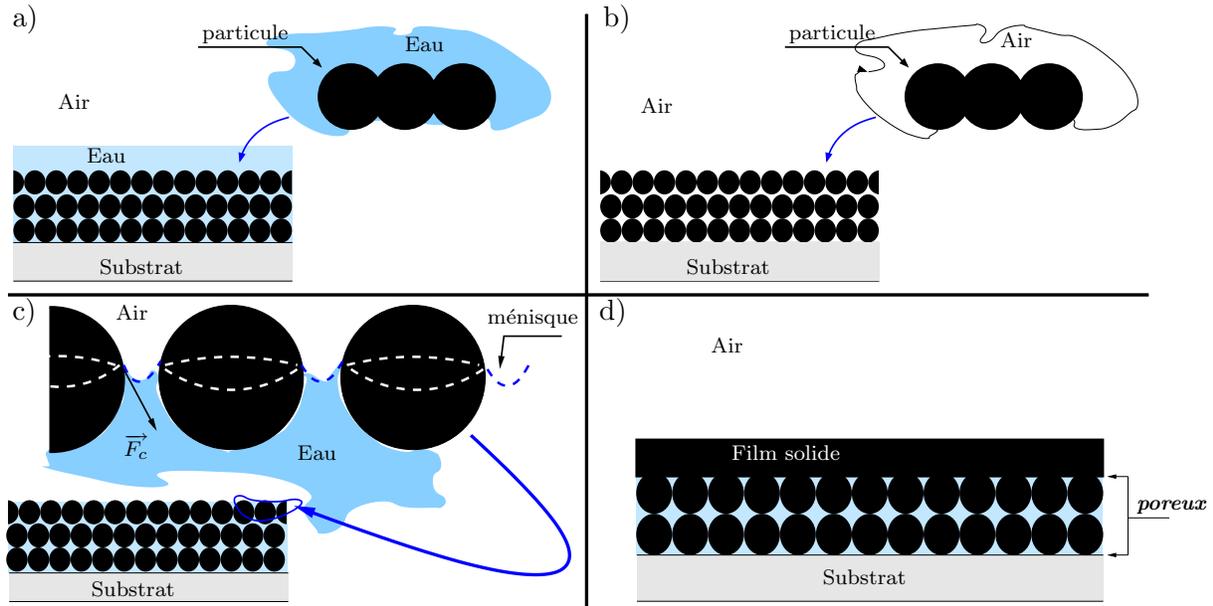


FIG. 1.5 – Schéma des différents régimes de compaction. (a) Wet sintering : la déformation se produit quand les particules sont totalement immergées dans l'eau. (b) Dry sintering : la déformation des particules opère quand le film est sec. (c) Déformation des particules due aux forces capillaires F_c (régime de Brown). Les lignes discontinues autour et entre les particules représentent respectivement le niveau d'eau et les menisques dues à la pression capillaire. (d) Régime de Sheetz conduisant dans un premier temps à la déformation des particules près de l'interface suspension/air et formation d'un film de petite épaisseur ("peau"). La formation du film final se fait par l'accroissement de l'épaisseur de la peau.

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LA SOLIDIFICATION ET LA FRACTURATION PAR SÉCHAGE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

Dans la littérature [70], on distingue quatre régimes de déformation des particules qui conduisent à la formation d'un film.

- Le régime *wet sintering* (Vanderhoff *et al.* [85]), dans lequel la déformation des particules se fait en milieu complètement saturé en eau avant l'apparition des ménisques à l'interface film-air. Les principales forces qui mènent à la déformation des particules sont dues à la tension de surface particule-eau $\gamma_{p,e}$.
- Le régime *dry sintering* (Dillon *et al.* [16]) caractérise la déformation des particules quand la quantité d'eau constituant la phase liquide a quitté le film. Dans ce cas la déformation des particules est régie par la tension de surface entre les particules et l'air. La déformation devient significative lorsque toute l'eau s'est évaporée du solide poreux.
- Le régime *capillary deformation* (Brown [5]), considère que le mécanisme qui domine la déformation élastique des particules, est dicté par la pression capillaire provoquée par les ménisques qui se forment entre les particules à l'interface film/air.
- Le régime de déformation de *Sheetz* [75]. Ce régime se produit lors d'un séchage qui induit une distribution inhomogène des particules dans le film, il est caractérisé par un séchage vertical dans la direction de l'épaisseur.

1.1.3.2 Séchage homogène/inhomogène

Les régimes *dry sintering*, *wet sintering* et *capillary deformation* supposent une distribution homogène des particules au cours du séchage. Dans le cas du régime de Sheetz [75], la distribution des particules dans le film est inhomogène. Lors du séchage des suspensions colloïdales, la vitesse d'évaporation ainsi que la diffusion contrôlent la distribution spatiale des particules. Dès lors, ces deux facteurs conditionnent la structure du poreux qui sera formé lors du séchage. Le nombre adimensionnel de Péclet renseigne sur la distribution verticale des particules dans un film de suspension colloïdale [69].

1.1.1 Étapes du séchage et de la consolidation

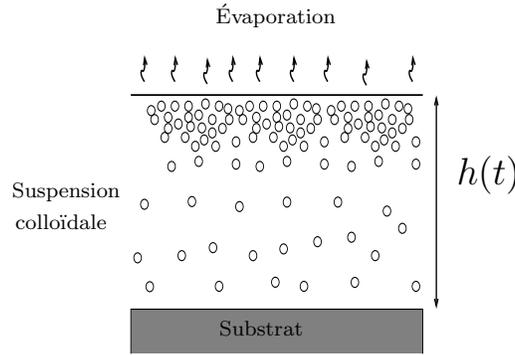


FIG. 1.6 – Schéma d'un film de suspension colloïdale où les particules initialement dispersées sont accumulées à l'interface suspension/air à cause de l'évaporation.

Ce nombre fait intervenir deux échelles de temps :

- un temps caractéristique d'évaporation $t_{ev} \simeq h_0/\dot{E}$
- un temps caractéristique $t_{diff} \simeq h_0^2/D_0$ correspondant à la diffusion d'une particule colloïdale dans l'épaisseur du film, avec h_0 l'épaisseur initiale du film et D_0 le coefficient de diffusion donné par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{k_b T}{6\pi\eta_e R_p} \quad , \quad (1.3)$$

où k_b et T sont respectivement la constante de Boltzmann et la température du milieu, η_e est la viscosité de l'eau, R_p le rayon des particules.

Le nombre de Péclet défini comme le rapport de ces deux temps caractéristiques est alors donné par l'expression :

$$P_e \equiv \frac{t_{diff}}{t_{ev}} \simeq \frac{h_0 \dot{E}}{D_0} = \frac{6\pi\eta_e R_p h_0 \dot{E}}{k_b T} \quad (1.4)$$

À partir des valeurs du nombre de Péclet on peut distinguer deux situations extrêmes :

- Pour $P_e \ll 1$ la diffusion est rapide par rapport au séchage et la dispersion des particules est uniforme dans le volume. Dans ce cas la compaction s'effectue suivant le régime *dry sintering*, *wet sintering* ou *capillary deformation*.
- Pour $P_e \gg 1$ les particules diffusent moins dans le film et se concentrent à la surface d'évaporation pour former une "peau" (FIG. 1.6). On est dans le régime de Sheetz.

Tandis que le premier régime conduit à des contraintes de tension pouvant conduire à des fractures, le second régime entraîne dans un premier temps des contraintes de compression dans la peau pouvant être à l'origine de plis. Dans cette thèse, nous nous placerons dans le premier cas de figure de séchage uniforme. L'expression (1.4) montre que cela peut-être réalisé grâce à un taux d'évaporation faible. Nous limiterons celle-ci en travaillant à humidité relative RH élevée.

1.1.3.3 Sélection des différents régimes de compaction à l'échelle des particules

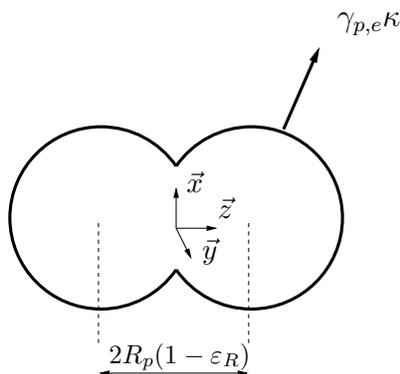


FIG. 1.7 – Représentation de la déformation de deux particules colloïdales sous l'effet de la tension de surface particule-eau $\gamma_{p,e}$.

1.1.1 Étapes du séchage et de la consolidation

Plaçons nous en milieu poreux immergé. Supposons suite aux travaux de Frenkel [24], que les particules se déforment pour réduire l'énergie de surface $\gamma_{p,e}$ entre les particules et l'eau à un rythme régi par la viscosité η_0 des particules (FIG. 1.7). Le temps caractéristique t_v associé à cette déformation est proportionnel, pour des raisons dimensionnelles, à $\frac{\eta_0}{\gamma_{p,e}\kappa}$ où κ est la courbure définie comme l'inverse du rayon des particules R_p .

On peut alors envisager deux cas de figure :

- Si ce temps de déformation t_v est très petit devant le temps d'évaporation $t_{ev} = \frac{h_0}{E}$ ($t_v \ll t_{ev}$) introduit précédemment (§1.1.3.2), les particules vont se déformer jusqu'à collapser avant que l'eau n'a eu le temps de s'évaporer. On sera dans le régime *wet sintering*.
- Inversement, si les particules n'ont pas le temps de se déformer tant que l'eau est présente ($t_v \gg t_{ev}$), cette déformation se fera éventuellement "à sec" dans le régime *dry sintering*.

En écrivant le ratio entre t_v et t_{ev} on peut donc construire un nombre sans dimension

$$\bar{\lambda} = \frac{\eta_0 R_p \dot{E}}{\gamma_{p,e} h_0} \quad , \quad (1.5)$$

tel que si $\bar{\lambda} \ll 1$, on est en régime *wet sintering* et si $\bar{\lambda} \gg 1$, en régime *dry sintering*, le régime *capillary deformation* se situant quelque part entre ces deux régimes. Ce raisonnement qualitatif mène au schéma FIG. 1.8 sur lequel les frontières entre les différents régimes ne sont pas clairement définies. Pour obtenir des limites quantitatives, une approche micro(nano)-macro complexe est nécessaire. À notre connaissance, seuls Routh et Russel [71] s'y sont risqués. Leur approche est récente, complexe et semble encore sujette à discussion. C'est pour quoi nous nous contenterons ici de n'en rappeler que les limites que nous rapportons sur le schéma FIG. 1.9.

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LA SOLIDIFICATION ET LA FRACTURATION PAR SÉCHAGE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

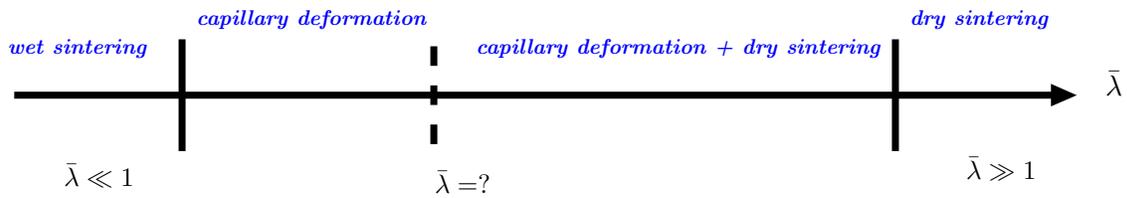


FIG. 1.8 – Schéma représentatif des différents régimes de compaction des particules suivant la valeur du nombre adimensionnel $\bar{\lambda}$.

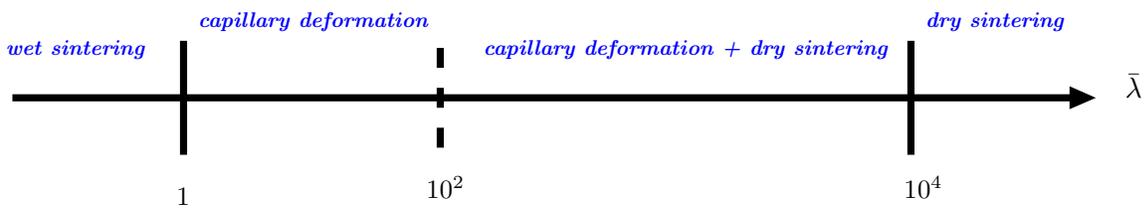


FIG. 1.9 – Schéma des différents régimes de compaction des particules suivant les valeurs du nombre adimensionnel $\bar{\lambda}$, selon Routh et al.[70, 71].

1.1.4 Prise en compte de la géométrie de séchage

La description de la cinétique du séchage dans §1.1.1, concerne le séchage qui s'effectue principalement suivant la direction verticale. Dans ce premier cas, on ne s'est pas soucié des conditions sur les bords latéraux. Dans la réalité, le film peut se présenter sous deux formes géométriques caractérisées par leurs conditions aux limites latérales : une forme de goutte (bords libres) ou bien des films limités par des parois imperméables (expériences en coupelle). En plus des conditions d'hygrométrie et de température, la géométrie du film influe elle aussi sur le taux d'évaporation ainsi que les propriétés finales du film.

1.1.4.1 Séchage en coupelle

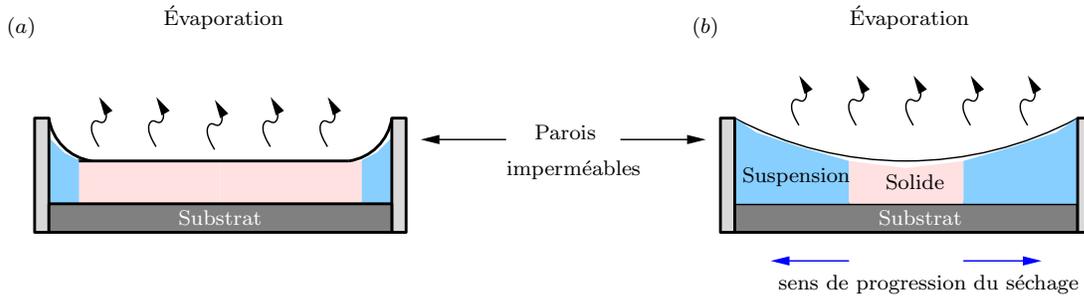


FIG. 1.10 – Influence des parois lors du séchage d'un film colloïdal déposé sur un substrat délimité par des parois imperméables. (a) Cas du séchage homogène et isotrope au centre du film. (b) Cas du séchage latéral.

Dans le cas d'un film de suspension déposée dans une coupelle, l'accrochage de la ligne triple (suspension-paroi-air) à ces parois conduit à une épaisseur plus importante à cet endroit que partout ailleurs dans le film. Le séchage dans ce cas est un compromis entre deux scénarios qui sont liés à la tension de surface de la suspension ainsi qu'au rapport d'aspect de la coupelle. Le premier scénario est le séchage homogène qu'on schématise sur la figure 1.10.a. Ce cas est observé pour un grand rapport d'aspect de la coupelle devant l'épaisseur du film. La tension de surface de la suspension cause la formation d'un ménisque qui reste localisé aux bords de la coupelle. Loin de ces bords,

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LA SOLIDIFICATION ET LA FRACTURATION PAR SÉCHAGE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

la surface libre du film est plane et son épaisseur est constante. De ce fait le séchage s'opère d'une manière isotrope et homogène à travers approximativement 70% de l'interface totale film/air. Le deuxième scénario correspond au séchage latéral qui peut se manifester dans la même géométrie (FIG. 1.10.b) mais pour le même ordre de grandeur des dimensions latérales de la coupelle et de l'épaisseur du film. Dans ce cas, la surface libre qui n'est pas plane, caractérise un film dont l'épaisseur diminue graduellement à partir des bords du film. La conséquence directe de ce gradient d'épaisseur est le séchage latéral qui s'amorce au centre du film où l'épaisseur est la plus faible. Ensuite il se propage progressivement vers les plus grandes épaisseurs près des parois.

1.1.4.2 Séchage de gouttes

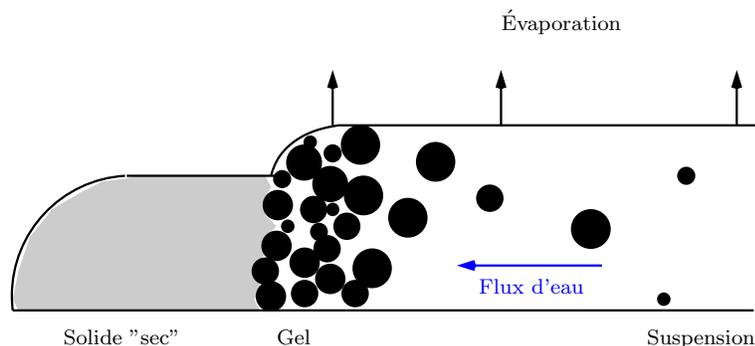


FIG. 1.11 – Séchage latéral dans un film mince selon *Winnik et Feng (1996)*.

Le séchage latéral se manifeste aussi dans le cas des films minces de suspensions qui présentent un profil d'épaisseur semblable à celui des gouttes et quand le transport des particules colloïdales dans la direction latérale domine leur diffusion dans l'épaisseur, conduisant ainsi à leur migration vers les bords. Ce mode de séchage est caractérisé par un front qui progresse des bords du film vers l'intérieur. À un stade avancé du processus de séchage, trois régions distinctes peuvent apparaître : une région sèche près des bords suivie d'une zone caractérisée par un solide poreux puis une partie centrale où la suspension est encore à l'état liquide. Chaque région est séparée de sa voisine par un front de séchage. La frontière du solide qui le sépare de la partie liquide est

dite, *front de compaction*. Ces trois régions progressent simultanément dans la même direction (des bords du film vers l'intérieur) jusqu'à la disparition dans un premier temps de la phase liquide suivie de la phase saturée en eau pour finalement laisser un film solide sec.

Le mode de séchage latéral traduit la circulation de l'eau dans la direction parallèle au substrat [41]. Pour expliquer cette tendance, il existe deux arguments. Le premier consiste à dire que pour les films qui présentent un profil d'épaisseur rappelant le profil d'une goutte, l'épaisseur est plus faible à son bord que dans la région centrale. Dans ce cas, si le taux d'évaporation est uniforme tout le long de l'interface, l'eau sera rapidement épuisée près des bords du film. Dès lors, il se forme suivant la direction latérale du film, un gradient de concentration d'eau dirigé de son centre vers ses bords. Ce gradient va engendrer un flux (Voir FIG. 1.11) qui diffuse l'eau des régions à grandes concentrations vers celles de faibles concentrations. Le deuxième argument avancé par Parisse et Allain [60] pour expliquer ce transport d'eau, réside dans la tension de surface. Les films qui présentent un profil similaire à celui d'une goutte, tentent à maintenir cette forme particulière en supposant que la tension de surface détermine cette forme qui représente un minimum d'énergie de surface. Ainsi au cours du séchage un flux apparaît pour tenter de rectifier le changement dans la géométrie du film.

1.2 Formation des contraintes

Dans le paragraphe précédent, on a vu que le processus de séchage d'une suspension colloïdale conduit à la formation d'un poreux solide qui consolide sous l'effet de la tension de surface et/ou la pression capillaire. Cette consolidation induit une variation volumique du solide qui se caractérise par sa rétraction. Dans le cas où le film adhère à un substrat indéformable, sa rétraction se trouve frustrée par les forces d'adhésion qui s'opposent à son retrait provoquant des tensions dans le plan du substrat comme illustré dans la figure 1.12.

Dans cette thèse on s'intéresse à une approche macroscopique pour expliquer la phase de consolidation qui intervient lors de la formation du film. Vue le caractère

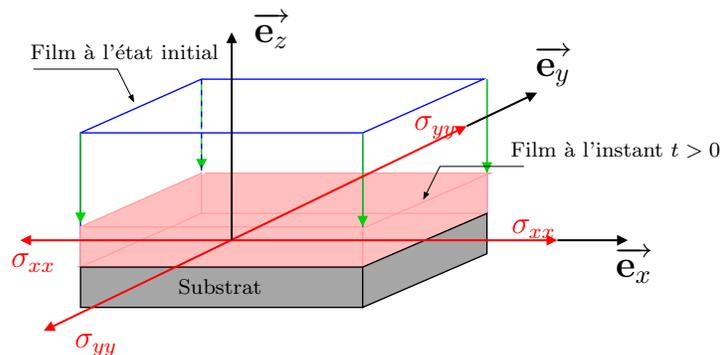


FIG. 1.12 – Variation du volume durant le séchage induisant une rétraction frustrée par le substrat.

poreux du solide et les grandeurs physiques intervenant dans la consolidation, telle la pression dans l'eau, la théorie de la poroélasticité linéaire nous semble pertinente pour expliquer la consolidation. Elle a été développée par Biot [2] en extension aux travaux de recherche de Terzaghi [80]. Cette théorie trouve ses origines dans les observations anciennes de Darcy [13] qui portaient sur l'écoulement des fluides dans les milieux poreux tels que les sols. Elle permet de décrire le comportement des milieux poreux déformables et saturés dont les pores sont remplis de fluide. On peut citer comme exemples de tels milieux, les roches et les systèmes géologiques [39, 86], les hydrogels [91] ou encore les systèmes biologiques tels les os [12]. Nous l'appliquerons ici au solide poreux formé par séchage. Nous proposons dans ce qui suit un rappel succinct de cette théorie (§1.2.1) puis nous l'appliquerons au cas des films minces en considérant deux conditions aux limites différentes sur la surface libre du film : *(i)* pression constante ou *(ii)* flux constant.

1.2.1 Poroélasticité linéaire : équations générales

1.2.1.1 Choix des variables cinématiques dans le cadre de la mécanique des milieux continus

Un matériau poroélastique est un solide contenant des cavités ou des pores reliés entre eux par des canaux. La formulation de la théorie poroélastique de Biot repose

sur une approche milieu continu [86] constitué de deux phases : un squelette solide déformable et un fluide saturant les interstices et libre de son mouvement. Les deux milieux sont superposés l'un à l'autre dans le temps et dans l'espace au sens d'une particule du milieu continu. Cette vision conceptuelle du problème poroélastique dicte le choix des variables cinématiques : le vecteur \vec{u} qui décrit le mouvement du squelette solide et le vecteur \vec{q} qui décrit la vitesse du fluide par rapport au solide. Deux autres quantités dérivent de ces deux premières. Le tenseur des déformations ε du squelette donné par la relation :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.6)$$

et le taux de variation de la quantité de fluide ζ définie comme la variation du volume du fluide par unité de volume du matériau poreux qu'on exprime à travers la conservation de la masse par la relation :

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = -\partial_i q_i \quad (1.7)$$

1.2.1.2 Lois de comportement :

La formulation de Biot est basée sur les hypothèses suivantes : *(i)* les déformations du milieu sont réversibles et petites; *(ii)* la relation entre les contraintes σ_{ij} dans le milieu poreux (respectivement la pression dans les pores p) et la déformation ε_{ij} (respectivement la variation de la quantité du fluide dans le poreux ζ) est linéaire. Dans ce cas, le comportement du matériau poroélastique isotrope est donné par¹ :

1. une première loi qui décrit le comportement élastique du squelette :

$$\sigma_{ij} = \lambda \varepsilon_{ll} \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij} - \alpha p \delta_{ij} \quad (1.8)$$

¹Tout au long de cette thèse, on adopte la convention d'Einstein de sommation implicite sur les indices répétés.

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LA SOLIDIFICATION ET LA FRACTURATION PAR SÉCHAGE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

2. et une deuxième loi qui décrit le comportement du milieu fluide :

$$\zeta = \alpha \varepsilon_{ii} + \frac{1}{M} p \quad (1.9)$$

Dans ces relations, λ et μ représentent les coefficients de Lamé du milieu continu poroélastique. Ils correspondent aux coefficients d'élasticité classiques dans le cas d'une évolution à pression constante. On les appelle donc aussi les coefficients d'élasticité drainé. Le coefficient α dit coefficient de Biot-Willis² peut être interprété de deux façons :

- Si on considère une évolution à déformation constante, on voit d'après (1.8) que $\alpha = -\frac{1}{3} \frac{\partial \sigma_{ii}}{\partial p} \Big|_{\varepsilon=cst}$ donne la variation de contrainte quand la pression varie à déformation constante.
- Si on considère une évolution à pression constante, on voit d'après (1.9) que $\alpha = \frac{\partial \zeta}{\partial \varepsilon_{ii}} \Big|_{p=cst}$ représente le rapport du volume de fluide perdu (ou gagné) par le milieu poreux sur sa variation volumique quand la pression dans les pores reste constante.

M est le module de Biot, il représente la variation de la pression des pores par rapport à la quantité de fluide injectée à volume constant.

1.2.1.3 Équation d'équilibre :

Sous l'action de forces extérieures, surfaciques ou volumiques, et/ou de gradients de pression du fluide saturant, les milieux poreux se déforment. Dans le cas quasistatique avec absence de forces volumiques l'équilibre du milieu est donné par l'équation :

$$\partial_i \sigma_{ij} = 0 \quad (1.10)$$

²Le domaine de variation du coefficient α est : $\phi_p < \alpha < 1$, où ϕ_p représente la porosité du milieu [86].

1.2.1.4 Loi de Darcy :

Pour compléter la description du milieu, on rajoute la loi de Darcy qui permet de décrire le mouvement du fluide dans la matrice élastique :

$$\vec{q} = -\frac{k}{\eta_e} \vec{\nabla} p \quad (1.11)$$

η_e représente la viscosité de l'eau et k la perméabilité du milieu poreux. On peut l'exprimer dans le cas d'un empilement de sphères via la relation de Carman-Kozeny :

$$k = \frac{1}{45} \frac{(1 - \phi_f)^3}{\phi_f^2} R_p^2 \quad , \quad (1.12)$$

Où ϕ_f est la fraction volumique des particules.

Les équations (1.7), (1.8), (1.9), (1.10) et (1.11) permettent de calculer la solution du problème de poroélasticité si on leurs ajoute des conditions limites et initiales. Nous allons maintenant résoudre ce problème dans le cas des films minces.

1.2.2 Application aux films minces

1.2.2.1 Conditions initiales et aux limites

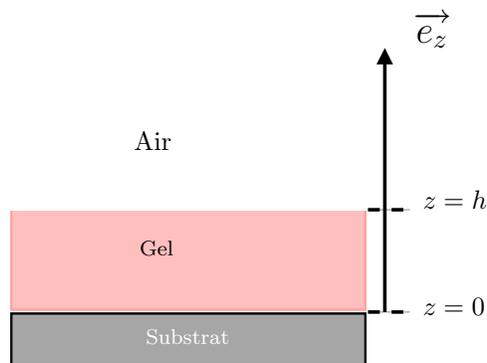


FIG. 1.13 – Consolidation uniaxiale d'un film d'épaisseur h .

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LA SOLIDIFICATION ET LA FRACTURATION PAR SÉCHAGE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

Considérons la consolidation sous l'effet du séchage d'un film mince poroélastique d'épaisseur h supposé infini latéralement, adhérent à un substrat indéformable (Fig. 1.13). Supposons qu'à l'instant initial ($t=0$), la pression est uniforme égale à la pression atmosphérique p_0 et que les contraintes dans le film sont nulles. En posant $p = p_{reel} - p_0$, on se ramène alors à un problème à condition initiale nulle. Supposons de plus que les conditions aux limites sont les suivantes :

- Sur le bord film/substrat ($z = 0$), le film adhère à un substrat indéformable et imperméable d'où :

$$\vec{u} = \vec{0} \quad (1.13)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad (1.14)$$

- À l'interface film/air ($z = h$), on a d'un côté une condition de bord libre sans forces surfaciques :

$$\sigma \cdot \vec{e}_z = \vec{0} \quad , \quad (1.15)$$

et d'un autre côté le choix entre deux conditions portées sur le milieu fluide :

- (i) une pression constante liée au ménisques eau/air et donc équivalente à la pression capillaire

$$p = -p_c < 0$$

- (ii) une vitesse d'évaporation constante

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\frac{\eta_e \dot{E}}{k}$$

1.2.2.2 Solution invariante par translation dans le plan du film

Supposer le film infini dans les directions latérales revient à chercher le champ de déplacement \vec{u} et celui de la pression p sous la forme : $\vec{u} = w(z, t)\vec{e}_z$ et $p = p(z, t)$. On peut montrer qu'alors :

1. Le tenseur des déformations ε est donné par les composantes :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} &= 0 \\ \varepsilon_{zz} = w'(z, t) &= \varepsilon_{ll}\end{aligned}\tag{1.16}$$

où l'exposant prime (') représente la dérivée première par rapport à la coordonnée z à t fixé.

2. Il s'en suit d'après la loi de comportement (1.8) que le tenseur des contraintes σ est diagonal et ne dépend que de la coordonnée z . Dans ce cas, l'équation d'équilibre (1.10) se réduit à $\frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} = 0$, ce qui implique $\sigma_{zz} = cst$. Considérant la condition du bord libre, on obtient alors :

$$\sigma_{zz} = 0 \quad \forall z, t\tag{1.17}$$

3. La nullité de la composante σ_{zz} dans de la loi de comportement poroélastique (1.8) implique alors la relation suivante entre la déformation transversale du film et la pression dans les pores :

$$w' = \frac{\alpha}{(3\lambda + 2\mu)}p\tag{1.18}$$

Ainsi, tout le problème de poroélasticité revient à chercher la solution $p(z, t)$, la déformation w' étant alors obtenue par (1.18).

1.2.2.3 Équation sur la pression dans les pores

En substituant (1.18) dans la loi de comportement de la phase fluide (1.9), on obtient :

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LA SOLIDIFICATION ET LA FRACTURATION PAR SÉCHAGE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

$$\zeta = Sp \quad (1.19)$$

avec :

$$S = \frac{\alpha^2}{(3\lambda + 2\mu)} + \frac{1}{M} = \frac{(1 - 2\nu)\alpha^2}{E} + \frac{\phi_f}{K} \quad (1.20)$$

où ν et E sont respectivement le coefficient de Poisson et le module d'Young du film et K représente le module de compressibilité du milieu fluide.

Injectons alors la relation (1.19) dans l'équation de la conservation de la masse (1.7) et remplaçons \vec{q} par son expression (1.11) donnée par la loi de Darcy, on obtient l'équation différentielle suivante sur la pression $p(z, t)$:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_{por} \Delta p \quad , \quad (1.21)$$

avec D_{por} le coefficient de diffusion du milieu poreux donné par :

$$D_{por} = \frac{k}{S\eta_e} \quad (1.22)$$

Dans ce qui suit nous allons donner les solutions analytiques de l'équation différentielle (1.21) pour les conditions aux limites exposées en §1.2.2.1. Nous considérons dans un premier temps la cas où la pression est imposée constante à l'interface film/air et dans un second temps le flux est imposé constant.

1.2.2.4 Résolution avec condition limite en pression constante

Supposons que l'évolution de la pression sur la surface libre est suffisamment lente pour être considérée comme constante (hypothèse d'évolution quasi-statique). Nous supposons que sa valeur provient de pression capillaire due aux ménisques qui apparaissent lors de la formation du poreux. La pression vérifie alors l'équation (1.21) avec les conditions aux limites suivantes :

$$p(h, t) = -p_c, \quad p_c > 0, \quad \forall t \quad (1.23)$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad \forall t \quad (1.24)$$

En considérant les conditions aux limites (1.23), (1.24) et l'état initial pour lequel la pression dans les pores est égale à zéro partout dans le film, la solution de l'équation (1.21) est donnée dans ce cas par [86] :

$$p(z, t) = -p_c + \frac{4p_c}{\pi} \sum_{m=0}^{+\infty} \left[\frac{(-1)^m}{2m+1} \exp\left(\frac{-(2m+1)^2 \pi^2 D_{por} t}{4h^2}\right) \cos\left(\frac{(2m+1)\pi z}{2h}\right) \right] \quad (1.25)$$

Par intégration de la solution (1.25) sur l'épaisseur du film, on obtient l'évolution de la pression moyenne dans le cas de la condition limite de pression constante :

$$p_{moy}(t) = -p_c + \frac{8p_c}{\pi^2} \sum_{m=0}^{+\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left(\frac{-(2m+1)^2 \pi^2 D_{por} t}{4h^2}\right) \quad (1.26)$$

1.2.2.5 Résolution avec condition limite en flux constant

Supposons la vitesse d'évaporation \dot{E} constante. La pression vérifie alors l'équation (1.21) avec les conditions aux limites suivantes :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right|_{z=h} = -\frac{\eta_e \dot{E}}{k}, \quad \forall t \quad (1.27)$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad \forall t \quad (1.28)$$

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LA SOLIDIFICATION ET LA FRACTURATION PAR SÉCHAGE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

Le problème de diffusion (1.21) dans un film poreux d'épaisseur h où la pression initiale est uniforme et nulle et dont les conditions aux limites sont données par les conditions de flux (1.27), (1.28) est équivalent au problème classique de conduction thermique avec flux de chaleur imposé. En se servant de cette analogie on obtient [55] :

$$p(z, t) = -\frac{\eta_e \dot{E} h}{k} \left[\frac{z^2}{2h^2} + \frac{D_{por}}{h^2} t - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{+\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 D_{por} t}{h^2}\right) \cos\left(\frac{m\pi z}{h}\right) \right] \quad (1.29)$$

Par l'intégration de la solution (1.29) sur l'épaisseur du film et en se servant de l'expression (1.22) de D_{por} , on obtient l'évolution de la pression moyenne dans le cas de la condition limite de flux constant :

$$p_{moy}(t) = -\frac{\dot{E}}{Sh} t \quad (1.30)$$

La pression dans les pores est décroissante et négative dans les deux scénarios. Elle conduit à cause de l'adhésion sur le substrat à des contraintes de tension dans le plan du film qui mènent à la formation de fissures, formations que nous allons étudier plus en détail dans la section suivante.

1.3 Formation des fractures

1.3.1 Notions de mécanique linéaire de la rupture

Afin d'aborder les explications relatives à la formation des fractures de séchage, on introduit maintenant quelques notions de base de la mécanique linéaire de la rupture. Cette discipline concerne la rupture qui a lieu dans un milieu élastique à faible déformation et plasticité par opposition à la rupture ductile [52]. La propagation d'une fracture est un phénomène irréversible qui se traduit par la décohésion de la matière. Sa présence dans une structure chargée mécaniquement modifie la cartographie du champ de contraintes. On voit apparaître une zone localisée autour de la pointe de la fissure

appelée "zone de process". Cette zone a la particularité d'abriter de fortes contraintes, amplifiées par rapport au chargement extérieur. Celles-ci deviennent singulières à la pointe de la fissure et conduisent à des non linéarités comportementales comme la plasticité et l'endommagement.

1.3.1.1 Modes de rupture

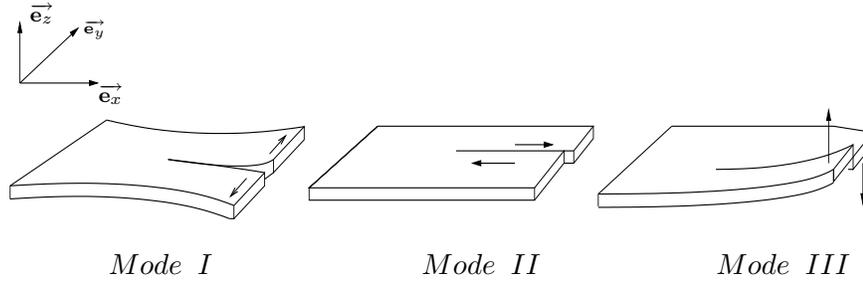


FIG. 1.14 – Modes de rupture

En pointe de fissure, on peut décomposer le déplacement des surfaces de fracture en trois modes (FIG. 1.14) : le mode *I*, est celui de l'ouverture de la fissure, le mode *II* est le mode de cisaillement dans le plan de la fissure et perpendiculaire au front de cette dernière et le mode *III* est le mode de cisaillement dans le plan de la fissure et parallèle à son front.

Au voisinage de la pointe de la fissure, la solution du problème d'élasticité vérifie les relations suivantes :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{\frac{2\pi}{r}} E \llbracket u_y(r, \theta = \pm\pi) \rrbracket \equiv 8(1 - \nu^2) K_I \quad (1.31)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{\frac{2\pi}{r}} E \llbracket u_x(r, \theta = \pm\pi) \rrbracket \equiv 8(1 - \nu^2) K_{II} \quad (1.32)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{\frac{2\pi}{r}} E \llbracket u_z(r, \theta = \pm\pi) \rrbracket \equiv 8(1 + \nu) K_{III} \quad (1.33)$$

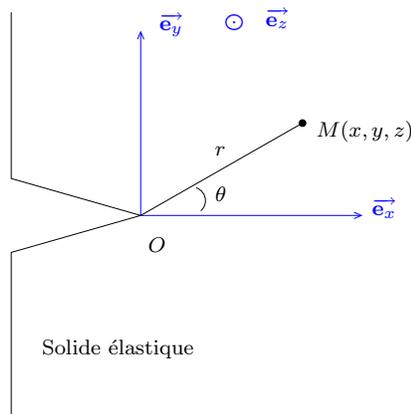


FIG. 1.15 – Fissure dans un milieu solide.

où $[[u_x]]$, $[[u_y]]$ et $[[u_z]]$ sont resp. les sauts des déplacements³ dans les directions \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y et \mathbf{e}_z . E et ν sont resp. le module de Young et le coefficient de Poisson du matériau. La variable r correspond à la distance entre un point $M(x, y, z)$ du milieu solide et la pointe de la fissure (FIG. 1.15).

Ceci rend les contraintes singulières en pointe de fissure avec une dépendance en $\frac{1}{\sqrt{r}}$. Les facteurs K_I , K_{II} et K_{III} ainsi introduits sont les facteurs d'intensité de contraintes correspondant resp. aux modes I , II et III (FIG. 1.14). Leur unité s'exprime en $\text{Pa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Dans la suite (sauf mention contraire) nous allons nous placer dans le cas où $K_I = K_{II} = 0$, c'est-à-dire où la fissure ne subit qu'un chargement en mode I en ouverture et non en cisaillement.

1.3.1.2 Critère de propagation d'Irwin

Afin de prédire la propagation d'une fissure, il est nécessaire de formuler un critère. La formulation du critère de propagation d'Irwin s'appuie sur K_I , facteur d'intensité des contraintes en mode I . La valeur du facteur K_I traduisant la sévérité du chargement, Irwin postula l'existence d'une grandeur caractéristique du matériau K_c , qui traduit la ténacité à la rupture telle que :

$$^3[[u(r, \theta = \pm\pi)]] = u(r, \theta = +\pi) - u(r, \theta = -\pi)$$

$$\begin{aligned} K_I < K_c &\Rightarrow \text{pas de propagation de la fissure} \\ K_I = K_c &\Rightarrow \text{propagation de la fissure possible} \end{aligned} \quad (1.34)$$

1.3.1.3 Quelques expressions de K_I

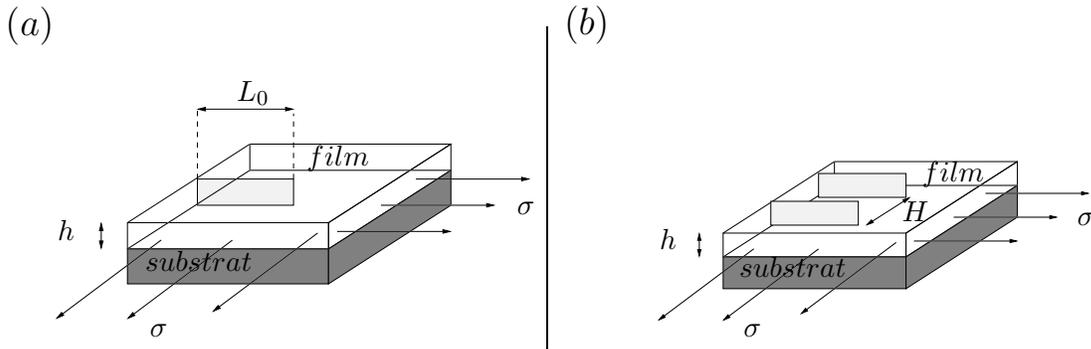


FIG. 1.16 – Schémas représentatifs d’un film mince d’épaisseur h adhérant à un substrat. (a) Film mince contenant une fissure rectiligne. (b) Film mince contenant un ensemble périodique de fissures espacées l’une de l’autre d’une distance H .

Le facteur d’intensité de contraintes K_I dépend de la solution du problème d’élasticité donc de la géométrie et du chargement du problème considéré. Nous allons rappeler son expression pour deux problèmes modèles simples de fissures contenues dans un film mince d’épaisseur h soumis à un chargement biaxial σ en tension.

La première configuration concerne le cas où le film présente une seule fissure droite sous une contrainte σ (FIG. 1.16.a). Le facteur d’intensité de contrainte vaut alors :

$$K_I \simeq \sigma\sqrt{h} \quad (1.35)$$

La deuxième configuration concerne un film présentant un ensemble périodique de

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LA SOLIDIFICATION ET LA FRACTURATION PAR SÉCHAGE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

fissures droites, séparées d'une distance H (FIG. 1.16.b). Dans ce cas, l'expression du facteur K_I est donnée par :

$$K_I \simeq \sigma \sqrt{h \tanh\left(\frac{H}{2h}\right)} \quad (1.36)$$

Les expressions (1.35) et (1.36) de K_I sont valables dès que la longueur de la fissure L_0 devient grande devant l'épaisseur du film h . Elles ont été établies par Xia et Hutchinson [88].

1.3.1.4 Critères de branchement

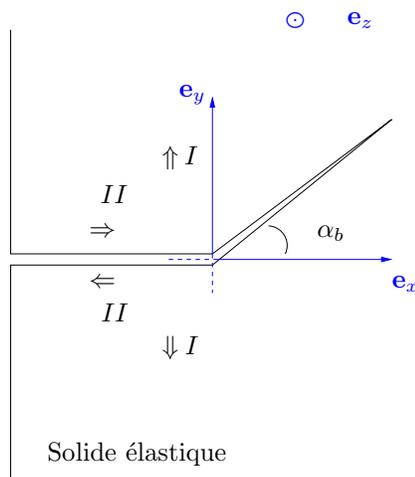


FIG. 1.17 – Branchement d'une fissure.

La trajectoire d'une fissure dans un milieu solide, élastique et homogène, est telle qu'elle cherche toujours à se placer en mode I et à annuler les modes de cisaillement. En mode I et II cela implique un branchement de la fissure d'un angle α_b (FIG. 1.17). Cet angle peut être déterminé à partir des valeurs des facteurs d'intensité de contraintes K_I et K_{II} avant branchement aussi bien par le "*critère de la contrainte d'ouverture maximale*", d'Erdogan et Sih [20] ou par le "*principe de la symétrie locale*" de Goldstein

et Salganik [34]. Ces deux critères donnent à peu près la même valeur pour l'angle de bifurcation α_b [52]. Le "critère de la contrainte d'ouverture maximale", proposé par Erdogan et Sih repose sur l'hypothèse selon laquelle la fissure suit la direction où la contrainte d'ouverture est maximale. Le "principe de la symétrie locale" de Goldstein et Salganik stipule que la direction de l'accroissement de la fissure annule le facteur d'intensité de contrainte du mode II .

1.3.2 Morphogenèse des fractures dans le film

La fracturation dans les films colloïdaux consolidés est liée à leurs propriétés physico-chimiques. Quand la phase dispersée est constituée de particules suffisamment déformables, le séchage de la suspension conduit à la coalescence des particules et à la formation d'un film continu transparent dépourvu de fractures. Dans le cas des particules suffisamment "dures", on observe la nucléation et la propagation de fractures dans le milieu. Ces fractures ne sont pas seulement liées à la dureté de la phase dispersée, mais elles sont dues au fait qu'il y a création d'importantes contraintes de tension. Ces contraintes sont la conséquence directe de la rétraction de séchage et de l'adhésion du film sur le substrat. Les fractures qui apparaissent témoignent d'une part, de la sévérité et de l'importance des contraintes mécaniques et d'autre part de la résistance du matériau à la rupture.

Typiquement on distingue deux types de fractures lors du séchage de couches minces : des fractures dans l'épaisseur du film appelées communément *craquelures* et le détachement du film du substrat appelé *délamination*.

1.3.2.1 Formation de craquelures

Nous allons illustrer dans ce paragraphe le mécanisme de formation d'un réseau de fractures durant le séchage d'un film mince de suspension colloïdale. Partons d'un état initial, où le solide ne présente pas de fractures : les contraintes de tension, représentées par les composantes tensorielles σ_{xx} et σ_{yy} en chaque point de l'espace, sont supposées uniformes et isotropes dans le film (FIG.1.18). L'apparition d'une première fracture (1) dans ce corps, relaxe localement une partie de ces contraintes, plus précisément

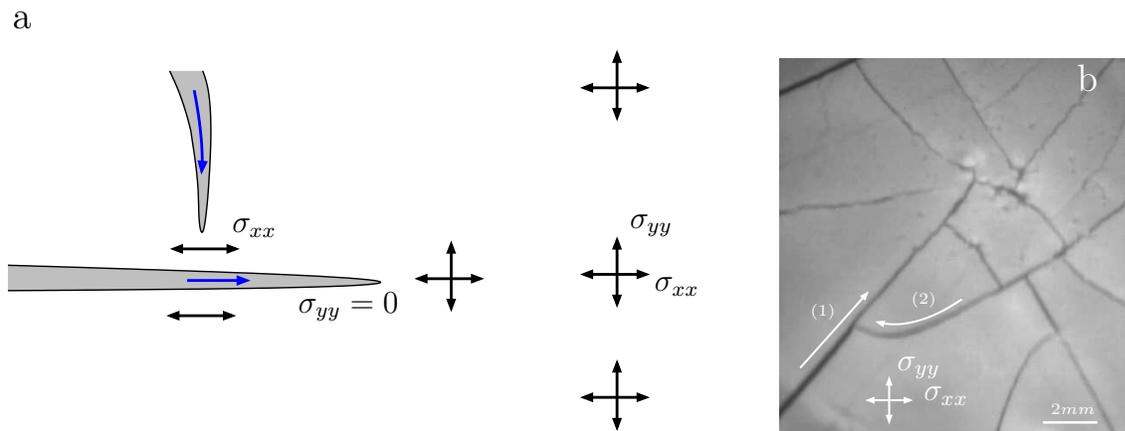


FIG. 1.18 – (a) Schéma explicatif de la connexion de deux fractures dans un champ de contraintes biaxiales. (b) Réseau bidimensionnel de fractures dans un film de nanolatex.

celles qui sont responsables de l'ouverture et de la propagation de la fracture (σ_{yy}). De ce fait, dans une région très proche des surfaces de fractures, il ne subsiste que la contrainte tangente (σ_{xx}) aux surfaces de la fracture. Une deuxième fracture (2) qui s'est propagée jusqu'au voisinage de la première va voir sa trajectoire modifiée par le champ de contraintes gouvernées par la fracture (1). Son orientation est dictée par l'effet d'une seule composante du tenseur des contraintes (σ_{xx}). Cette contrainte apparaît comme une contrainte d'ouverture pour la fracture (2) ($K_{II} = 0$). Par conséquent, elle rejoint l'ancienne fracture (1) avec un angle de 90° . La figure 1.18.b montre un réseau de fractures ainsi formé dans un film colloïdal qui divise la surface en plusieurs polygones plus au moins réguliers. Le réseau se caractérise par des figures de fractures isotropes avec des raccordements à 90° .

Intéressons nous maintenant à la dynamique qui conduit à un réseau de fractures isotropes [3]. La formation de ces fractures respecte un ordre hiérarchique. Pour se faire, observons la surface d'un film de suspension colloïdale durant le séchage. Sur la Figure 1.19 est représentée une séquence de photos prises au cours du processus du séchage après transformation de la phase liquide en solide (en moyenne 1 min sépare deux images successives). En balayant ces images de gauche vers la droite,

1.1.3 Formation des fractures

on remarque que les fractures apparaissent de manière successive (la génération des fractures n en noir et $n+1$ en blanc). Les fractures initiales qu'on appelle primaires, ont la particularité d'être les plus longues. Ensuite apparaissent des nouvelles fractures plus courtes, dites secondaires qui se propagent et se raccordent avec les précédentes avec un angle de 90° . Le film continue à se rétracter et les contraintes à croître. Une fois que les contraintes atteignent à nouveau une valeur critique, d'autres fractures apparaissent et se propagent dans les domaines polygonaux. Puis d'autres générations de fractures peuvent apparaître suivant le même processus. Ainsi cette dynamique conduit les fractures à envahir progressivement la majeure partie du film.

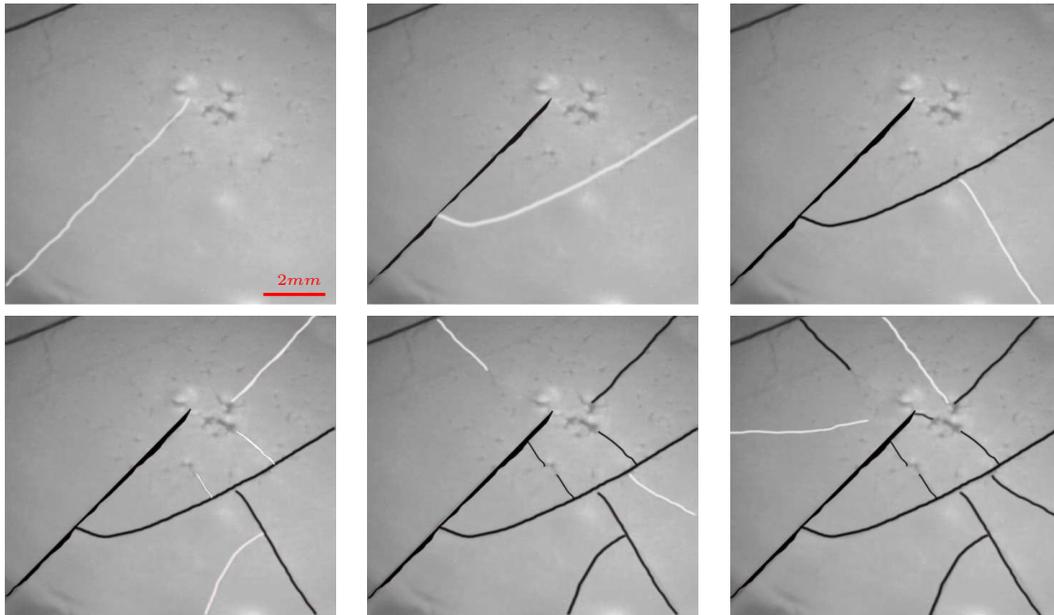


FIG. 1.19 – Formation de fractures successives divisant le film en polygones. En moyenne deux images successives sont séparées de 1 minute. Dimension d'une image : $\sim (11 \times 9) \text{ mm}^2$. En général les fractures de la génération $(n+1)$ (en blanc) se connectent à celles de la génération (n) (en noir).

1.3.2.2 Délamination du film du substrat

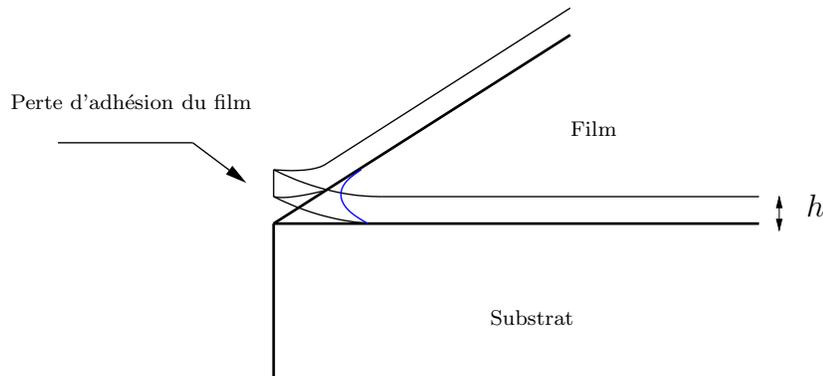


FIG. 1.20 – Schéma de la délamination entre un film et un substrat. Le détachement débute préférentiellement aux coins.

Un autre phénomène peut se manifester au cours du séchage : il s'agit de la délamination. La figure (FIG. 1.20) représente une succession d'images qui montre l'évolution de la délamination dans un film colloïdal. La délamination des polygones constituant le réseau de fractures, consiste en un processus de décollement du film de son substrat. Après la formation du réseau de fractures, les polygones continuent à se rétracter sous l'effet de l'évaporation de l'eau subsistant dans le poreux. Quand la rétraction devient trop importante [51], les polygones perdent leur adhésion avec le substrat. Un front de délamination nucléé préférentiellement à partir des coins puis des bords des polygones, du fait de l'importance de la concentration des contraintes dans ces régions. Sur la Figure 1.21, la séquence de six images correspond à l'évolution d'un film mince colloïdal après la formation du réseau de fractures. En ajustant le contraste de l'image, on peut observer deux régions limitées par une frontière. Cette frontière correspond au front de délamination séparant la zone du film qui adhère au substrat de la zone qui s'est décollée. On voit la diminution progressive de la surface d'adhésion du film conduisant à une délamination partielle du substrat. Dans le cas des couches suffisamment épaisses, la région d'adhésion finale est préférentiellement circulaire.

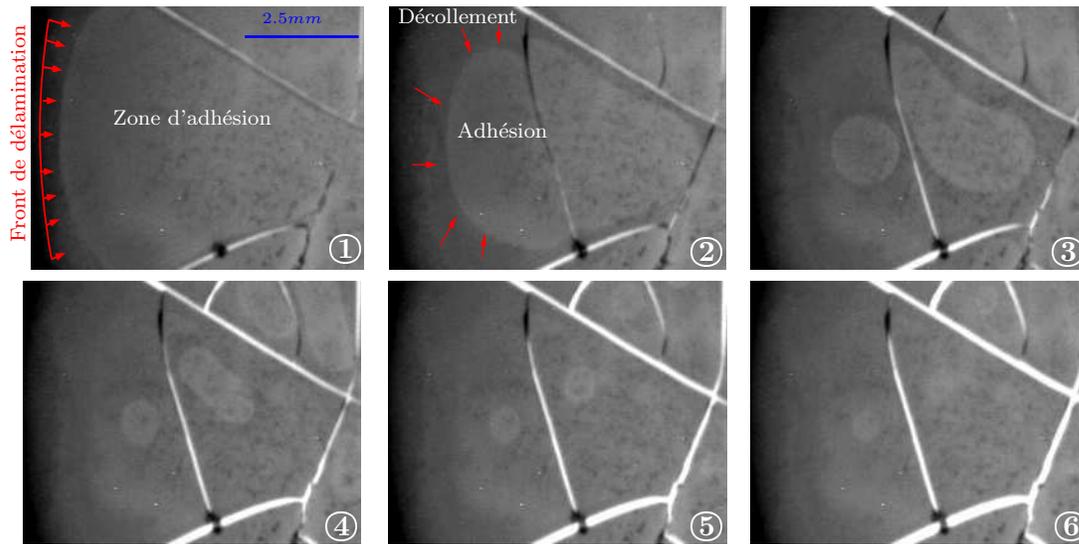


FIG. 1.21 – Progression du front de délamination dans le film fracturé. $\Delta t = 1$ min entre chaque image. Dimension d'une image : (7.5×5) mm²

1.4 Conclusion

Ce chapitre introductif et bibliographique nous a permis de poser les bases théoriques nécessaires à la compréhension du processus de séchage conduisant à la consolidation puis à la fracturation des films minces de suspensions colloïdales. Le film en passant de l'état liquide à solide subit différentes transformations. Les particules, dans un premier temps n'ont pas d'effet sur la vitesse d'évaporation, c'est la phase CRP (Constant Rate Period). Ensuite en se rapprochant, elles forment un squelette solide dans un premier temps, saturé en eau, puis progressivement insaturé et sec. Durant cette phase, la vitesse d'évaporation décroît, c'est la FRP (Falling Rate Period).

Ce processus peut se faire de façon plus ou moins homogène selon la géométrie et les conditions de séchage (RH et température). On ne maîtrise pas encore à l'heure actuelle de façon quantitative, le passage d'un séchage latéral à un séchage isotrope par le dessus, par contre on sait que c'est le nombre de Peclet, défini comme le rapport entre le temps caractéristique de diffusion des particules et celui d'évaporation (1.4) qui

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LA SOLIDIFICATION ET LA FRACTURATION PAR SÉCHAGE DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES

gouverne l'homogénéité du séchage en profondeur (formation ou non de croûte). Par ailleurs, les particules se déforment durant la phase solide du séchage. Cette déformation peut se faire soit tant que le film est complètement saturé en eau ou à sec selon le nombre $\bar{\lambda}$ introduit par Routh et Russel [70] donnant le ratio entre le temps caractéristique de déformation visqueuse et celui d'évaporation. Les nombres P_e et $\bar{\lambda}$ sont estimés pour nos suspensions dans le chapitre 2.

Dans la phase gélifiée, les contraintes mécaniques se développent. Leur évolution peut être obtenue en modélisant le film par un milieu poroélastique, avec des conditions limites en pression ou en flux imposé. La validité de l'approximation élastique sera testée par des expériences d'indentation (chap. 3) et les conditions limites appliquées par des expériences de mesures de contraintes (chap. 4). Ces contraintes sont à l'origine de fissures de morphologies diverses allant de la formation d'un réseau polygonal de fissures à des fissures de délamination. Le seuil de propagation est donné dans le cadre de la mécanique de la rupture fragile par la ténacité de la rupture K_c . Celle-ci sera évaluée par des mesures d'indentation et de contraintes au seuil de propagation.

CHAPITRE 2

DESCRIPTION DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES ET LEUR CINÉTIQUE DE SÉCHAGE

Dans ce chapitre j'introduis les propriétés des deux suspensions de nanolatex (Latex29 et Latex40) qui ont été utilisées lors de ce travail de thèse. Nous présenterons leur cinétique de séchage réalisée à l'aide de mesures de pesée pour des conditions de séchage en température et hygrométrie contrôlées. Ces mesures sont couplées aux images de la surface libre du film prises simultanément à l'aide d'une caméra. Nous estimerons les nombres adimensionnels P_e et $\bar{\lambda}$ afin de déterminer le régime de séchage dans lequel on se situe. En fin de chapitre, quelques images AFM prises soit en fin du séchage soit pendant la période de consolidation sont exposées.

2.1 Suspensions colloïdales étudiées

Nous avons choisi de nous concentrer sur des suspensions aqueuses de billes de nanolatex rigides (peu déformables) à température ambiante i.e de température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante. Les deux suspensions colloïdales choisies sont proches sur certaines propriétés physico-chimiques. Elles se distinguent principalement par la valeur de la fraction volumique en particules colloïdales. On notera tout le long de ce manuscrit *Latex29*, la suspension la plus diluée dont la fraction volumique initiale est $\phi_i = 29\%$. Cette suspension est fabriquée au Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation de Lyon par Elodie Bourgeat-Lami (*EBL*). La notation *Latex40* identifiera la suspension la moins diluée de fraction volumique $\phi_i = 40\%$ fabriquée par l'entreprise Rhodia. Nous n'avons malheureusement pas d'informations précises sur la nature et sur la quantité des surfactants utilisés pour la stabilité des suspensions. Néanmoins on souligne que la suspension *Latex40* présente une meilleure stabilité que la suspension *Latex29*. La viscosité¹ η , la masses volumiques ρ , la tension de surface γ , la température de transition vitreuse T_g ainsi que le diamètre moyen $2R_p$ et la concentration volumique ϕ_i des particules de latex relatifs aux suspensions *Latex29* et *Latex40* sont récapitulés dans les tableaux TAB. 2.1 resp. le tableau TAB. 2.2.

Suspension Latex29			
η (Pa.s)	ρ (kg/m ³)	γ (N/m)	T_g (°C)
7×10^{-3}	1.08×10^{-3}	62×10^{-3}	100
Nanolatex			
$2R_p$ (nm)		ϕ_i (%)	
97		29	

TAB. 2.1 – Caractéristiques de la suspension *Latex29* de *EBL*.

¹Valeurs obtenues à l'aide d'un viscosimètre Low Shear (Contraves) en géométrie Couette cylindrique.

2.2.2 Courbes de pertes de masse

Suspension Latex40			
η (Pa.s)	ρ (kg/m ³)	γ (N/m)	T_g (°C)
5×10^{-3}	1.08×10^{-3}	65×10^{-3}	100

Nanolatex	
$2R_p$ (nm)	ϕ_i (%)
100	40

TAB. 2.2 – Caractéristiques de la suspension Latex40 de *Rhodia*.

2.2 Courbes de pertes de masse

2.2.1 Géométrie des films et dispositif expérimental

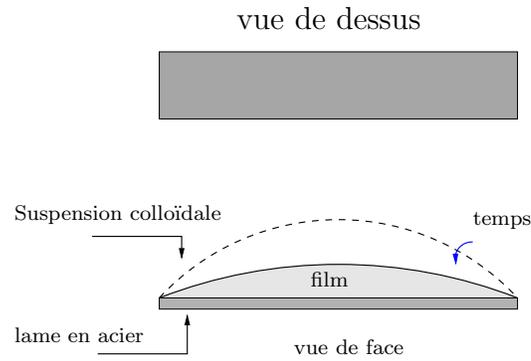


FIG. 2.1 – Géométrie de séchage utilisée dans les mesures de masse et de contraintes (Chapitre 4).

La géométrie considérée (FIG. 2.1) dans le caractérisation de la cinétique du séchage, consiste en une goutte de suspension colloïdale déposée puis étalée à l'aide d'une pipette sur une lame rectangulaire en acier. Nous avons choisi cette géométrie car c'est la même que celle utilisée dans le chapitre 4 pour la mesure de la déflexion de la lame, dans l'idée de coupler les deux mesures.

CHAPITRE 2. DESCRIPTION DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES ET LEUR CINÉTIQUE DE SÉCHAGE

Pour mesurer l'évolution de la masse $m(t)$ de la suspension durant le processus de séchage, on utilise un dispositif constitué d'une balance Sartorius CP225D (précision 0.01mg) placée dans une enceinte en plexiglas² et reliée à un ordinateur pour enregistrer les mesures dans le temps. Ces mesures sont couplées aux images prises en vue de dessus afin d'étudier l'évolution de la surface libre de l'échantillon. Dans ce qui suit nous présentons quatre séries de mesures de perte de masse réalisées à l'aide de ce dispositif. La dérivée par rapport au temps des courbes obtenues donne le taux de perte de masse, i.e. en d'autres termes la vitesse d'évaporation globale de l'eau.

2.2.2 Latex29

Les courbes de la figure 2.2 représentent les mesures de perte de masse $m(t)$ durant le séchage ainsi que le taux de perte de masse dm/dt (la dérivée par rapport au temps de la courbe $m(t)$) d'un volume initial $V_i \approx 0.09$ ml de la suspension Latex29, soit une épaisseur initiale de film $h_0 \approx 411\mu\text{m}$. Ce volume est déposé sur une lame rectangulaire de longueur $L = 2$ cm et de largeur $W = 0.85$ cm. Les résultats sont obtenus pour une hygrométrie $\text{RH} = 65 \pm 4\%$ et une température $T = 23 \pm 3^\circ\text{C}$. Les images de la figure représentent la vue de dessus de la surface libre du film. Elles montrent l'état du film à différents instants du séchage.

2.2.2.1 Vitesse de séchage

L'expérience de la cinétique du séchage du Latex40, conformément à la description générale (§1.1.2), contient deux périodes suivant le comportement du taux de perte de masse dm/dt :

1. La période linéaire CRP, est caractérisée par un taux de perte de masse constant $1.2 \times 10^{-5} \text{ g.s}^{-1}$. C'est la plus longue des deux périodes et dure environ 88 minutes.

²La précision nécessaire ne supportait pas les vibrations de l'enceinte climatique, nous avons donc fait construire une enceinte en plexiglas pour recouvrir la balance.

2.2.2 Courbes de pertes de masse

2. Ensuite commence la période FRP marquée par la diminution progressive de la vitesse d'évaporation. Cette dernière atteint une valeur nulle marquant la fin du séchage au bout d'un temps $t \approx 105$ min pris à partir du début du séchage soit une période FRP d'environ 17 min.

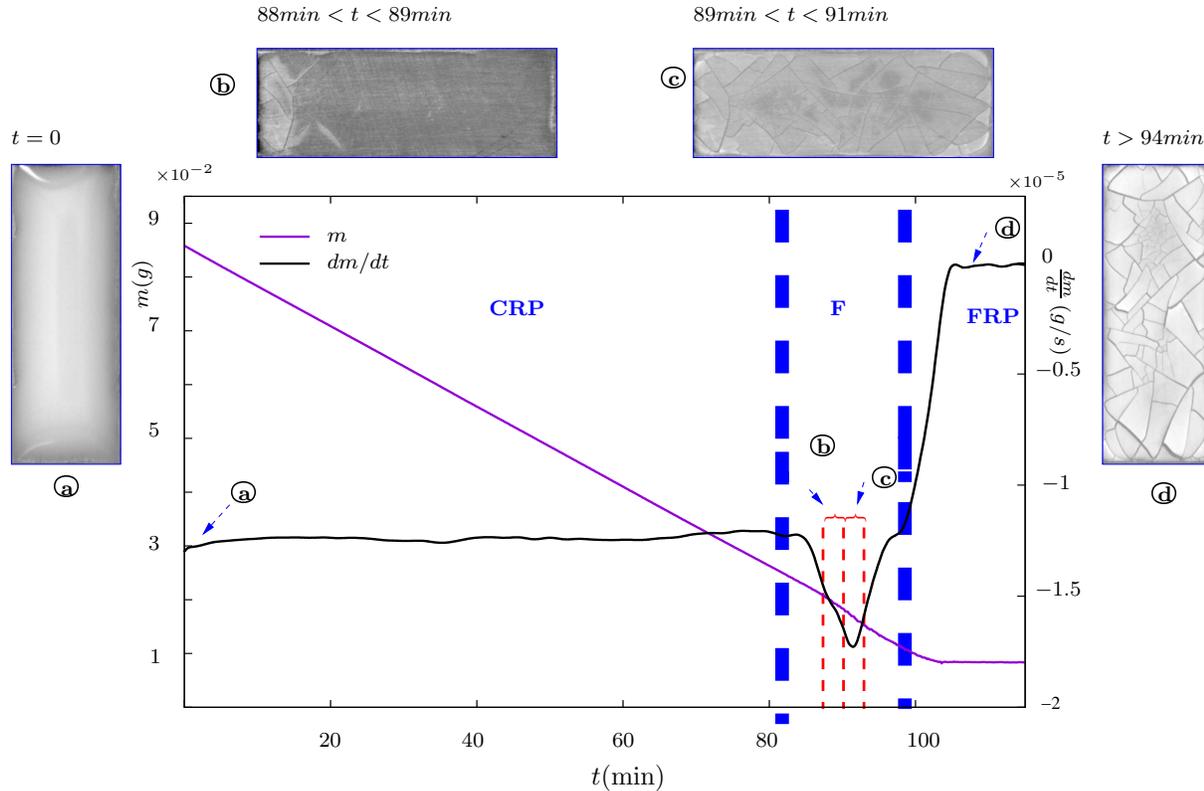


FIG. 2.2 – Corrélation entre images du film et courbes d'évolution de la masse m et du taux de variation de la masse $\frac{dm}{dt}$ d'un volume initial $V_i \approx 0.09$ ml de la suspension colloïdale Latex29, soit une épaisseur initiale de film $h_0 \approx 411 \mu\text{m}$. Expérience réalisée sur une lame rectangulaire de dimensions $2 \times 0.85 \times (75 \times 10^{-4}) \text{ cm}^3$, à une hygrométrie $\text{RH} = 65 \pm 4\%$ et $T = 23 \pm 3^\circ\text{C}$. (a-d) : Évolution de la surface libre de la suspension lors du séchage. (a) Suspension à $t = 0$ min. (b) Formation du solide et début de la fracturation à $88 \text{ min} < t < 89 \text{ min}$. (c) Développement du réseau de fractures et début de la délamination à $89 \text{ min} < t < 91 \text{ min}$. (d) Film à la fin de la fracturation et de la délamination $t > 94$ min.

2.2.2.2 Images de la surface du film

Analysons maintenant l'évolution de la surface du film à partir des observations qu'on porte sur une séquence d'images prises à des instants particuliers du processus de séchage. Nous remarquons à partir du changement dans la couleur du volume de la suspension déposé que le film semble être homogène à chaque instant du séchage. Ce constat est caractéristique du séchage isotrope par le dessus (non latéral) des films :

- À l'instant initial $t = 0$ min qui correspond à l'instant du début de l'acquisition, nous observons un film de couleur blanche opaque. Cette couleur traduit le caractère liquide de la suspension.
- Au bout d'environ 80 min du début du séchage, le film change progressivement de couleur et devient transparent ce qui prouve la formation d'un solide poreux.
- Quelques secondes après la formation du solide ($t > 80$ min), les premières fractures apparaissent. On les voit d'abord s'amorcer d'un côté de la lame (image 2.2.b montrant l'état du film à un instant $t \in [88, 89]$ min).
- Aux instants $t \in [89, 91]$ min, un réseau de fractures délimitant des polygones plus ou moins réguliers envahit le plan du film. Peu après, suit la délamination qui mène au décollement des polygones. Nous observons à ces derniers instants un changement d'apparence du film qui passe progressivement d'une structure transparente à une structure opaque marquant la fin du séchage.

2.2.2.3 Couplage entre vitesse de séchage et états de surface

Établissons maintenant la correspondance entre les différents étapes de séchage données par les deux courbes et les observations sur l'évolution de la couche de la suspension durant le séchage :

- Durant la période CRP ($t < 88$ min), le film initialement turbide change d'apparence progressivement pour devenir transparent. Cette tendance marque le début de la formation du solide poreux. Durant cet intervalle de temps, aucun

2.2.2 Courbes de pertes de masse

phénomène ne fait obstacle à l'évaporation et le film de suspension se comporte comme un film d'eau pure pris dans les mêmes conditions de séchage.

- Vers $t \approx 80$ min, le film devient capable de transmettre des efforts à travers son réseau de particules. Dès lors, la rétraction du film due à la consolidation du réseau de particules d'un côté et sa frustration par l'adhésion sur le substrat d'un autre côté ont pour conséquence la création de contraintes de tension (cf. §1.2).
- Au cours de la formation du film, nous enregistrons une forte variation de la vitesse d'évaporation sur une période restreinte (zone **F** entre $t \approx 88$ min et $t \approx 95$ min) qui coïncide avec l'apparition des premières fractures. Ce changement dans la vitesse d'évaporation peut s'expliquer par le fait que les surfaces de fractures représentent de nouvelles surfaces d'évaporation dans le film. Leur apparition augmente la surface globale du film qui est en contact avec l'air ambiant et par conséquent augmente la vitesse d'évaporation qui mène vers $t \approx 88$ min à la formation de fissures.
- Suite à cet événement, on observe la diminution progressive de la vitesse d'évaporation qui marque le début de la période FRP. Dans cette période, les contraintes de tension dues à la rétraction frustrée du film, augmentent d'intensité et d'autres fractures apparaissent et rejoignent les précédentes suivant le processus hiérarchique décrit dans le paragraphe 1.3.2. En quelques secondes, les fractures envahissent la totalité du film pour former un réseau délimitant des polygones. Ces polygones délaminent juste après leur création. Au fur et à mesure de la progression du processus du séchage, l'eau subsistante dans le poreux et la vitesse d'évaporation deviennent de plus en plus faibles. Le film transparent devient blanc à cause du vide dans les pores [78] et finalement la vitesse tend vers une valeur nulle.

2.2.3 Latex40

Dans les figures 2.3 et 2.4 sont reportés les résultats obtenus par les mesures de perte de masse lors du séchage en film mince de la suspension Latex40. Ces résultats sont obtenus pour une hygrométrie $RH = 53 \pm 3\%$ et une température $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$. L'expérience relative à la figure 2.3 correspond au séchage d'un volume initial $V_i \approx 0.017$ ml étalé sur un substrat rectangulaire de longueur $L = 2$ cm et de largeur $W = 0.5$ cm. Les résultats dans la figure 2.4 sont obtenus par le séchage d'un volume $V_i \approx 0.028$ ml de la suspension qu'on dépose sur une lame de longueur $L = 2$ cm et de largeur $W = 0.85$ cm. Ces deux volumes sont choisis de telle manière à avoir la même épaisseur du film qu'on estime initialement à $h_0 = 170 \mu\text{m}$.

2.2.3.1 Vitesse de séchage

Contrairement à la cinétique de séchage du Latex29 où on distingue clairement la période CRP de la période FRP, dans le cas du séchage du Latex40 la période CRP est quasi inexistante. Les courbes du taux de perte de masse (FIG. 2.3 et FIG. 2.4) montrent que la vitesse de séchage diminue continuellement et cela dès les premiers instants du processus du séchage. Cette différence est probablement due à la forte concentration en particules de la suspension Latex40 qui gêne dès le départ l'évaporation de l'eau. Le taux de perte de masse passe de $(7 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ g.s}^{-1}$ à zéro en 40 min pour la lame fine (FIG. 2.3) et d'approximativement de la même valeur à zéro en 60 min pour la lame la plus large (FIG. 2.4). L'allongement de la durée du séchage dans la lame la plus large est bien sûr due à l'augmentation du volume d'eau à évaporer.

2.2.3.2 Images de la surface du film

On passe maintenant à l'analyse des images qui montrent l'évolution de l'état des films de Latex40 à différents instants du séchage. Sur la séquence d'images des figures 2.3 et 2.4, nous pouvons constater à partir de l'apparence de la surface des films que leur formation est dominée par un séchage latéral. Ce mode de séchage est caractérisé par l'apparition de différentes zones constituant différents états du film à différents instants du processus (§1.1.4.2) :

2.2.2 Courbes de pertes de masse

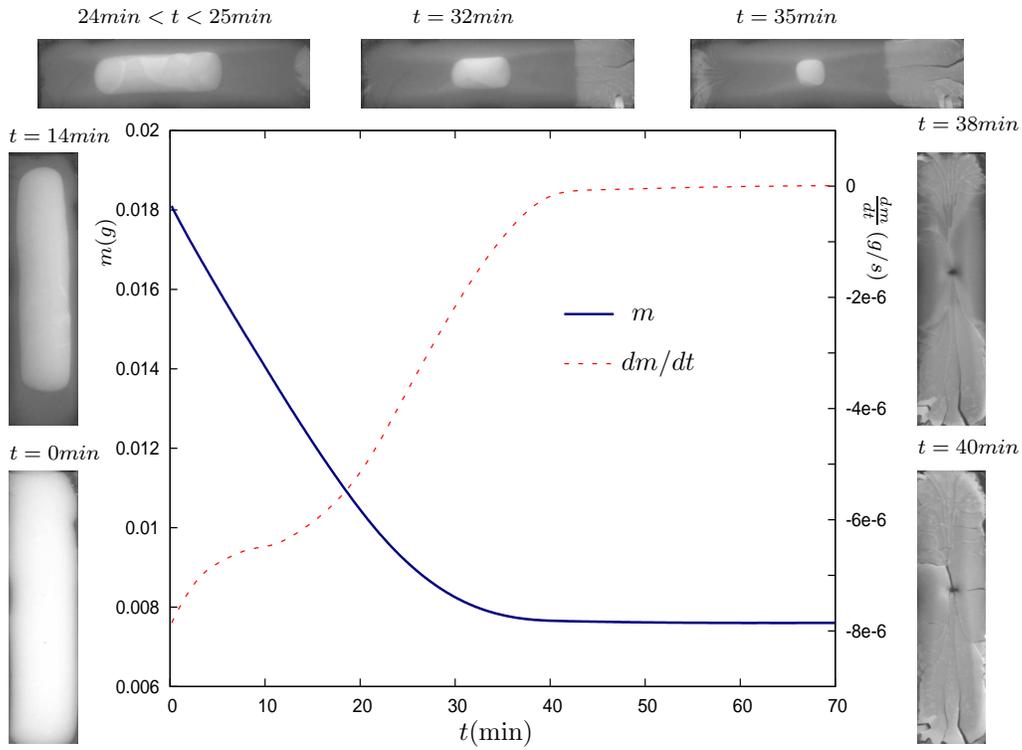


FIG. 2.3 – Corrélation entre images du film et courbes d'évolution de la masse m et du taux de variation de la masse $\frac{dm}{dt}$ au cours du séchage d'un volume initial $V_i \approx 0.017$ ml de la suspension colloïdale Latex40, soit une épaisseur initiale de film $h_0 = 170 \mu\text{m}$. Expérience réalisée sur une lame rectangulaire de dimensions $2 \times 0.5 \times (75 \times 10^{-4}) \text{ cm}^3$, à une hygrométrie $\text{RH} = 53 \pm 3\%$ et $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

CHAPITRE 2. DESCRIPTION DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES ET LEUR CINÉTIQUE DE SÉCHAGE

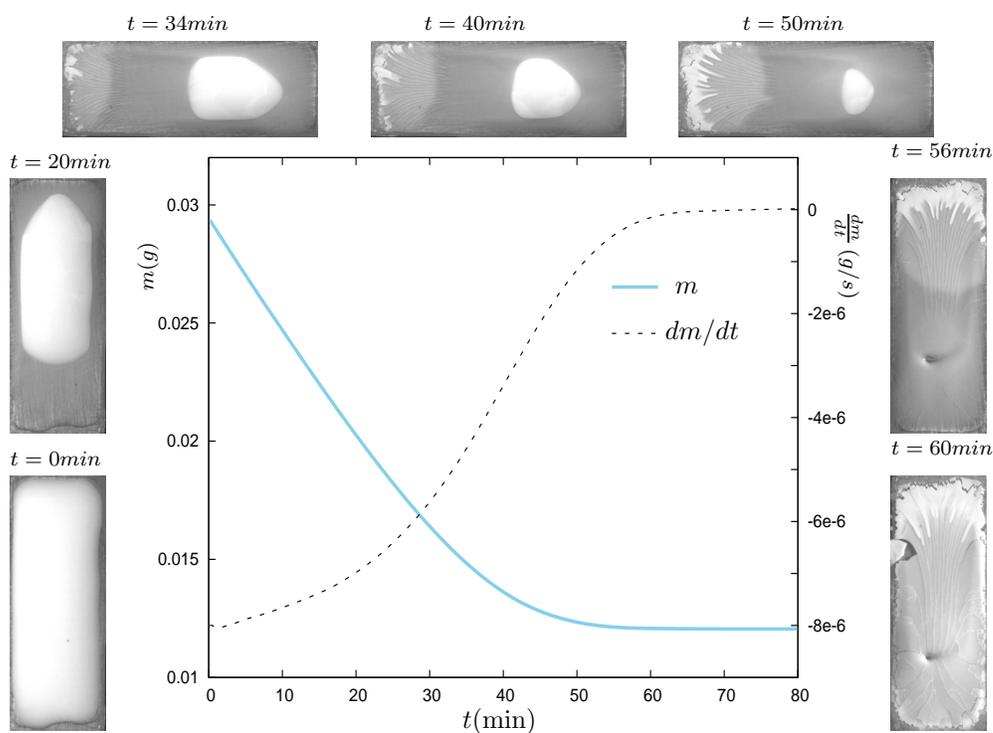


FIG. 2.4 – Corrélation entre images du film et courbes d'évolution de la masse m et du taux de variation de la masse $\frac{dm}{dt}$ au cours du séchage d'un volume initial $V_i \approx 0.028$ ml de la suspension colloïdale Latex40, soit une épaisseur initiale de film $h_0 = 170 \mu\text{m}$. Expérience réalisée sur une lame rectangulaire de dimensions $2 \times 0.85 \times (75 \times 10^{-4}) \text{ cm}^3$, à une hygrométrie $\text{RH} = 53 \pm 3\%$ et $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

2.2.2 Courbes de pertes de masse

- Au temps $t = 0$ min la surface du film est blanche et opaque. Cette apparence est caractéristique de l'état liquide sous lequel se trouve la suspension.
- Aux temps $t \approx 14$ min ($W = 0.5$ cm, FIG. 2.3) et $t = 20$ min ($W = 0.85$ cm, FIG. 2.4), on voit la formation de deux régions : une région centrale liquide blanche et opaque entourée d'une région transparente qui caractérise le solide poreux saturé.
- Aux temps $t \approx 25$ min ($W = 0.5$ cm, FIG. 2.3) et $t \approx 34$ min ($W = 0.85$ cm, FIG. 2.4), on voit apparaître à partir de l'un des bords du film une zone blanchâtre et claire qui est caractéristique de la formation du solide sec. Parallèlement on constate une diminution de la taille de la région liquide et l'augmentation de celle de la région solide.
- Quelques minutes plus tard vers $t \approx 32$ min ($W = 0.5$ cm, FIG. 2.3) et $t \approx 40$ min ($W = 0.85$ cm, FIG. 2.4), nous observons une évolution dans les trois régions. La région liquide se réduit davantage, le solide progresse vers son centre et fracture en suivant le front délimitant le solide du liquide.
- Vers les instants $t \approx 38$ min ($W = 0.5$ cm, FIG. 2.3) et $t \approx 56$ min ($W = 0.85$ cm, FIG. 2.4), la région liquide disparaît complètement laissant apparaître une petite cavité. On peut constater aussi une nette évolution du réseau de fractures qui occupent une grande partie du film.
- La dernière image prise à l'instant $t = 40$ min ($W = 0.5$ cm, FIG. 2.3) et $t = 60$ min ($W = 0.85$ cm, FIG. 2.4) montre la généralisation des fractures et la délamination dans tout le film qui devient blanc. Notons que la structure des fractures dans ces expériences présentent un aspect directionnel qui suit l'histoire du séchage latéral.

2.2.3.3 Couplage entre vitesse de séchage et états de surface

Les images de l'état de surface du Latex40 dans les deux expériences (FIG. 2.3 et FIG. 2.4) montrent la formation d'une région solide dès les premiers instants, qui explique

la diminution progressive de la vitesse du séchage. Aux instants $t \approx 40$ min (FIG. 2.3) et $t \approx 60$ min (FIG. 2.4) associés à une vitesse d'évaporation nulle qui marque la fin du séchage, les images montrent un film blanc, fracturé et délaminé. Cette couleur blanche indique l'absence de l'eau liquide dans le matériau fracturé (existence du vide dans les pores [78]).

2.3 Identification du régime de compaction

Dans le chapitre 1, nous avons introduit les différents régimes qui mènent à la consolidation du film colloïdal. Ces régimes sont au nombre de quatre : le régime *wet sintering* (Vanderhoff *et al.* [85]), le régime *dry sintering* (Dillon *et al.* [16]), le régime *capillary deformation* (Brown [5]) et enfin le régime de déformation de *Sheetz* [75]. L'identification de ces régimes peut se faire selon Routh et Russel [70] à l'aide des deux nombres adimensionnels P_e et $\bar{\lambda}$ introduits dans §1.1.3. Dans cette partie du chapitre, nous allons estimer la valeur de ces deux nombres adimensionnels afin d'identifier le régime qui domine la consolidation de nos deux suspensions colloïdales Latex29 et Latex40 lors des expériences de la cinétique séchage des figures FIG. 2.2 à FIG. 2.4.

Le nombre de Péclet, défini comme le rapport des deux temps caractéristiques d'évaporation et de la diffusion des particules dans l'épaisseur du film est donné par l'expression (1.4). Le nombre adimensionnel $\bar{\lambda}$ est introduit dans le paragraphe 1.1.3.3 (eq.(1.5)). Pour l'estimation de P_e et $\bar{\lambda}$ dans les expériences de séchage des suspensions Latex29 et Latex40, nous considérons les paramètres suivants :

- La phase fluide des deux suspensions est de l'eau. Sa viscosité et sa tension de surface à $T \approx 20$ °C sont respectivement $\eta_e = 10^{-3}$ Pa.s et $\gamma_{e,a} = 73 \times 10^{-3}$ N.m⁻¹
- Le rayon des particules colloïdales dans les suspensions Latex29 et Latex40 sont respectivement $R_p = 48.5$ nm et $R_p = 50$ nm (cf. TAB. 2.1 et TAB. 2.2).
- La constante de Boltzmann vaut : $k_b = 1.4 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹.
- La vitesse d'évaporation est déduite des courbes de cinétique de séchage relatives

2.2.3 Identification du régime de compaction

à chaque suspension. Sa valeur dépend de l'hygrométrie de l'air ambiant et est donnée par l'expression : $\dot{E} = \frac{dm/dt}{\rho_e S_u}$, avec ρ_e et S_u resp. la masse volumique de l'eau et la surface d'échange (\equiv surface substrat).

- L'épaisseur initiale h_0 est obtenue par le rapport du volume initial V_i sur la surface du substrat : $h_0 = \frac{V_i}{S_u}$.
- Les particules colloïdales des suspensions Latex29 et Latex40 ont été synthétisées à partir du PMMA. La valeur de la viscosité d'une particule colloïdale peut être estimée à $\eta_0 = 10^{12}$ Pa.s [42].

Les valeurs du nombre de Péclet P_e et du nombre adimensionnel³ $\bar{\lambda}$ pour les expériences de la cinétique du séchage du Latex29 et Latex40 ci-dessus exposées, sont données dans le TAB. 2.3.

Suspension Latex29				
W ($\times 10^{-2}$ m)	h_0 ($\times 10^{-6}$ m)	\dot{E} ($\times 10^{-8}$ m.s $^{-1}$)	P_e	$\bar{\lambda}$
0.85	411	6.8	6.2	110
Suspension Latex40				
W ($\times 10^{-2}$ m)	h_0 ($\times 10^{-6}$ m)	\dot{E} ($\times 10^{-8}$ m.s $^{-1}$)	P_e	$\bar{\lambda}$
0.5	170	6.5	2.5	380
0.85	170	4.4	1.2	258

TAB. 2.3 – Principaux résultats de la cinétique de séchage.

Nous remarquons que les valeurs du nombre de Péclet sont de l'ordre de l'unité dans le séchage des deux suspensions Latex29 et du Latex40. Ces valeurs suggèrent que la formation du film obéit à un régime intermédiaire entre un séchage uniforme et le régime de Sheetz. D'autre part les valeurs de $\bar{\lambda}$ sont incluses dans l'intervalle $10^2 < t < 10^4$. Ces valeurs grandes devant l'unité indiquent que la compaction des particules ne se produit pas en milieu complètement liquide mais est régie éventuellement par la

³faute de mieux, pour l'estimation du nombre adimensionné $\bar{\lambda}$ nous prenons $\gamma_{p,e} \approx \gamma_{e,a}$

pression capillaire et enfin par la tension de surface particule-air.

2.4 Visualisation de l'état de surface des films par microscopie à force atomique (AFM)

Lors d'une visite de deux jours dans les locaux de l'entreprise Bruker AXS qui construit et commercialise de nouvelles générations de microscopes à force atomique, il nous a été permis de faire quelques tests AFM préliminaires sur des films minces de nanolatex obtenus par le séchage de nos deux suspensions Latex29 et Latex40. Nous présentons ici quelques images relatives à ces films.

2.4.1 AFM sur le Latex29

La figure 2.5 représente une reconstruction par imagerie AFM de la surface d'un film solide du Latex29. Le film d'environ 1 mm d'épaisseur a séché dans une enceinte climatique à une hygrométrie $RH=80\pm 3\%$ et à une température $T = 20\pm 2^\circ\text{C}$ pendant environ 7 heures avant d'être placé à l'ambient pendant plus d'un an. Les images AFM montrent l'état de surface du film caractérisé par un réseau dense de particules. Les particules initialement sphériques semblent coller les unes aux autres et passent d'une géométrie sphérique à une géométrie hexagonale laissant apparaître les frontières entre particules. Il est à noter que comme la pointe AFM à un rayon de courbure du même ordre de grandeur que les particules, il n'est pas possible de dire avec certitude si les formes hexagonales résultent de la déformation des particules ou proviennent d'un artefact de mesure dû au fait que la pointe ne peut pénétrer dans le "cusp" formé entre deux sphères. La dernière image de la figure est une reconstitution 3D de la surface. Cette image met en évidence le profil local du film à l'échelle des particules qui ne semble pas uniforme. On note une variation du profil équivalente à deux ou trois fois le rayon des particules.

2.2.4 Visualisation de l'état de surface des films par microscopie à force atomique (AFM)

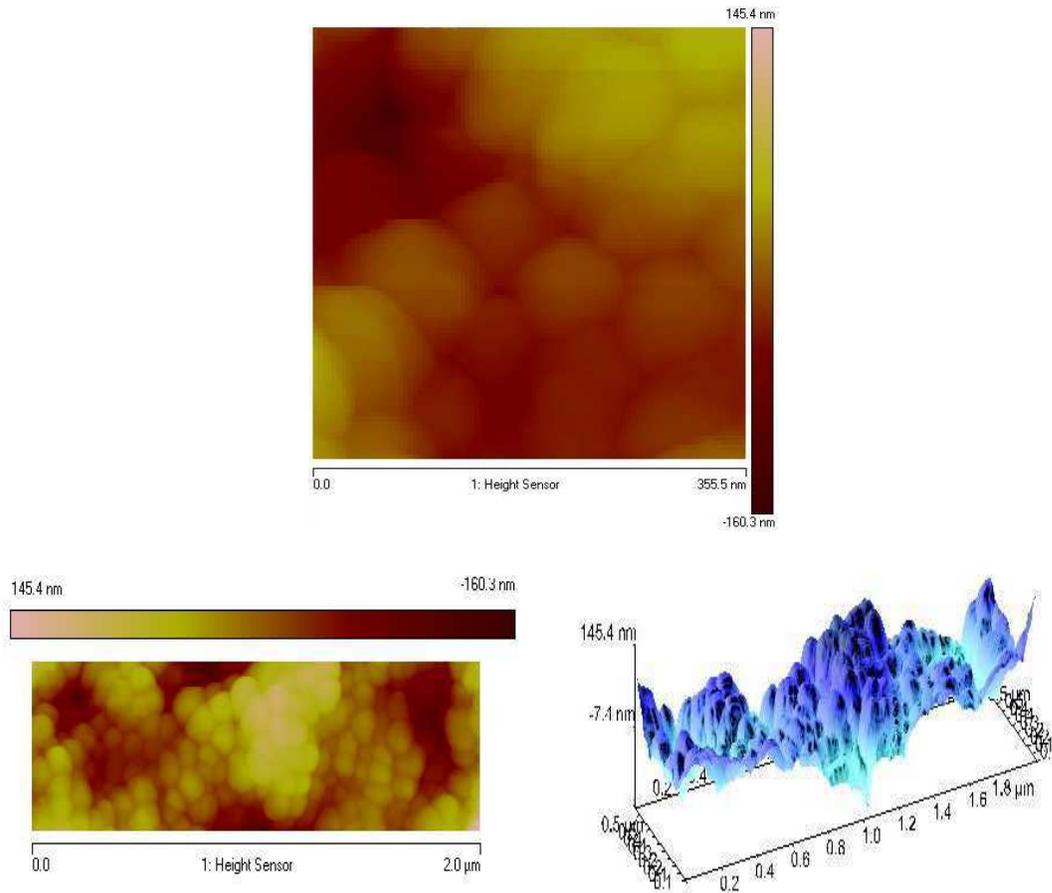


FIG. 2.5 – Images AFM d'un film mince séché observé une année après déposition de la suspension Latex29.

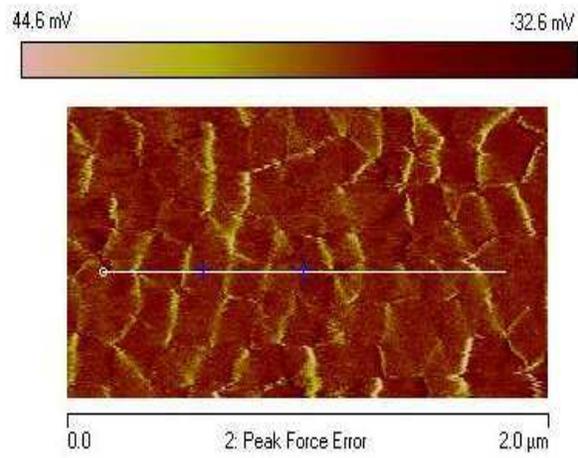
2.4.2 AFM sur le Latex40

Les images AFM des FIG. 2.6 à FIG. 2.8 représentent l'évolution de la surface du film au cours du séchage d'un film de Latex40. Le film d'épaisseur finale d'environ $700 \mu\text{m}$ a séché dans une coupelle à l'air ambiant. Les tests AFM commencent à $t = 1 \text{ h } 49 \text{ min}$ du début de séchage. Les images représentent le pic de la force d'adhésion de la pointe AFM sur la surface du film. Ces images nous informent sur la structure de la surface du film. Les courbes associées à chaque image représentent l'évolution de la valeur du pic de force sur un segment de droite pris sur la surface du film. Au début (FIG. 2.6), l'AFM montre la formation de structures géométriques régulières de forme rectangulaire. Les courbes indiquent que ces structures présentent une taille moyenne de l'ordre d'une centaine de nanomètres.

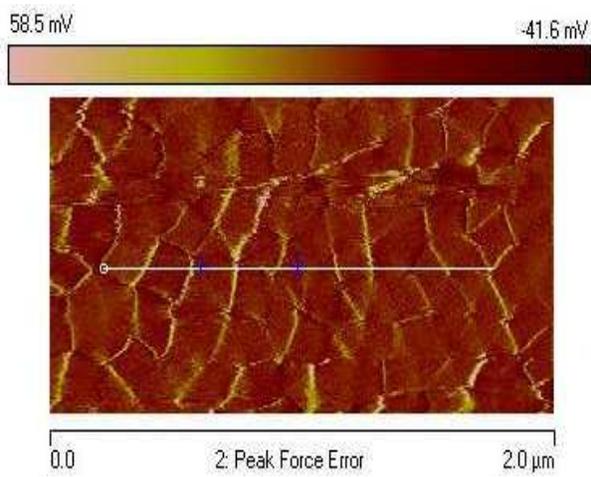
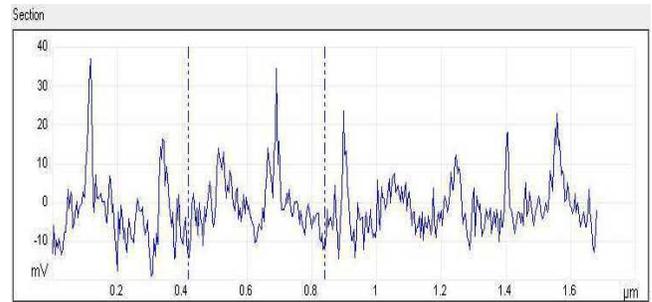
Dans une période $2 \text{ h } 20 \text{ min} < t < 2 \text{ h } 40 \text{ min}$, nous commençons à apercevoir les particules colloïdales. La série de trois images dans la figure 2.7 montre un état de film fortement déformées suivant une direction et un angle qui varie d'une image à une autre. Cette déformation ne correspond pas à la déformation des particules, mais est due au mouvement d'ensemble des particules d'un scan horizontal à un autre ⁴. De ce fait, les courbes des pics de forces ne peuvent donner d'une manière fiable les dimensions et les distances qu'on mesure à partir des images AFM.

Dans la figure 2.8, la séquence d'images AFM montre le même état de surface mais le réseau de particules ne semble plus être en mouvement. La dernière figure 2.9 représente une reconstitution AFM du relief de la surface du film. À première vue, il semble que les particules colloïdales soient fortement déformées menant à une géométrie qui rappelle la géométrie du nid d'abeilles. Mais là encore comme pour le Latex29 difficile de dire si ce n'est pas un artéfact de l'AFM.

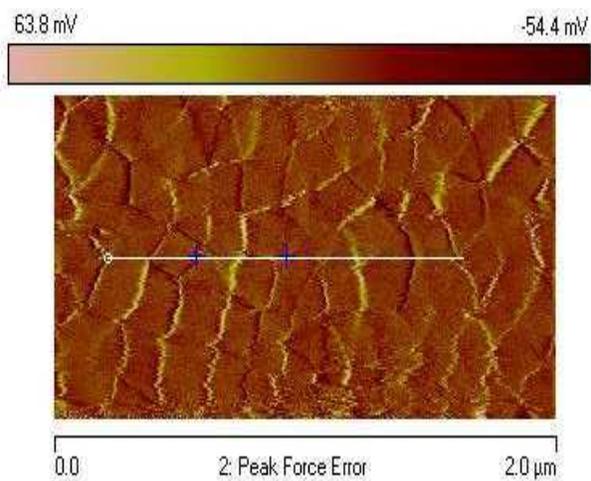
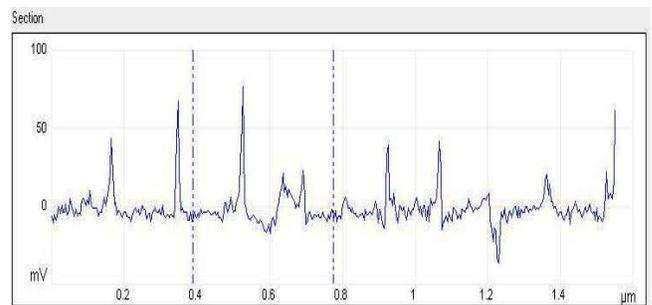
⁴L'image AFM est obtenue par un scan horizontal avec un balayage de bas en haut ou de haut en bas. Si les particules bougent d'un scan à l'autre elles auront l'air déformé, soit \odot si le mouvement des particules est \mapsto et le scan \uparrow ou \ominus si le mouvement est \mapsto et le scan \downarrow . Le changement de forme observé selon la direction de balayage est la preuve du mouvement d'ensemble des particules.



t = 1h49min



t = 1h53min



t = 2h00min

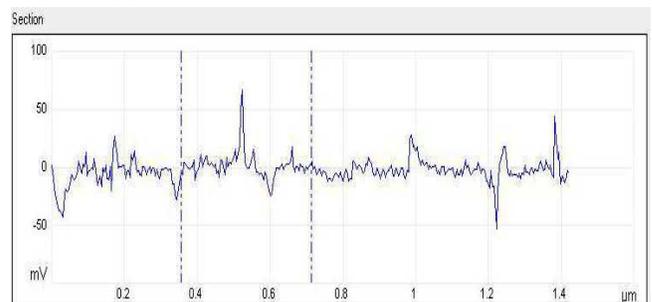


FIG. 2.6 – Séquence d'image AFM du film de Latex40 au temps $1\text{ h }4\text{ min} < t < 2\text{ h }00\text{ min}$ après le début du séchage.

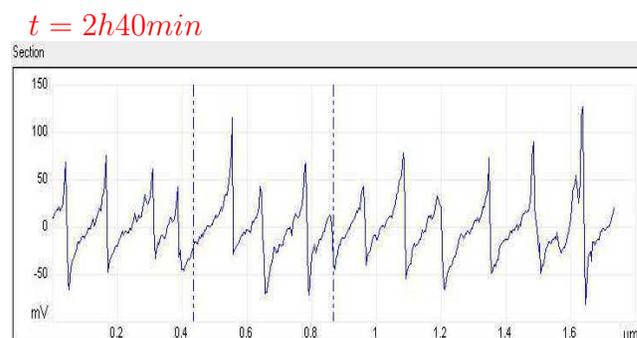
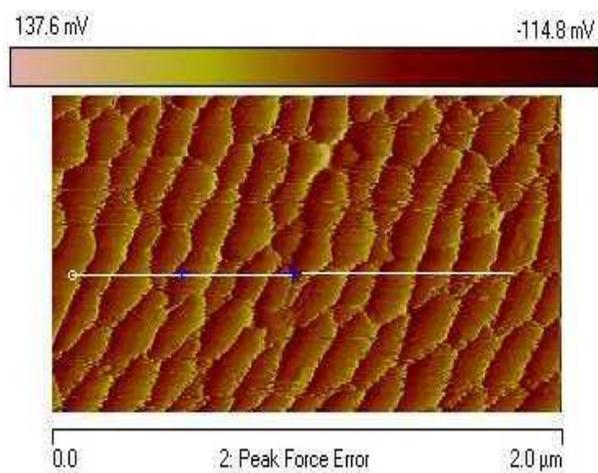
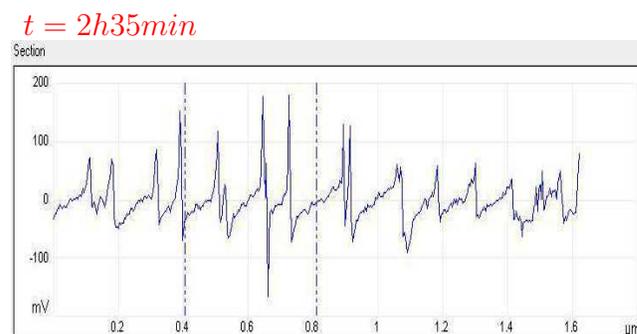
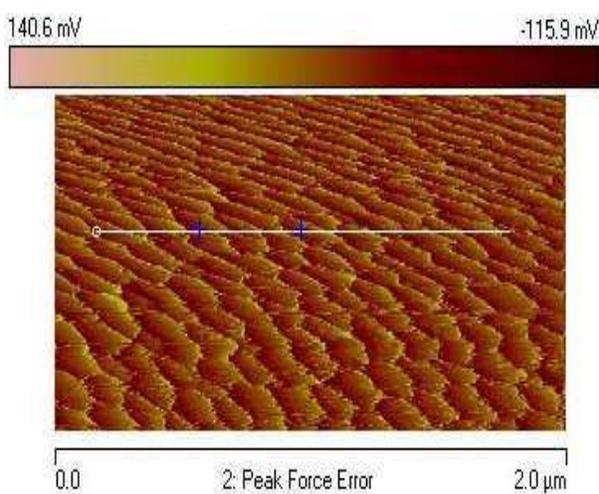
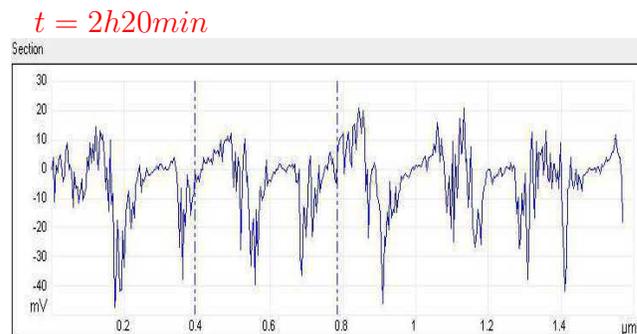
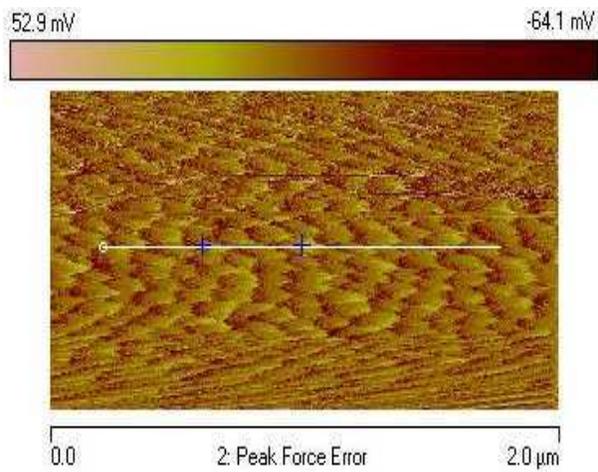


FIG. 2.7 – Séquence d'image AFM du film de Latex40 au temps $2\text{ h } 20\text{ min} < t < 2\text{ h } 40\text{ min}$ après le début du séchage.

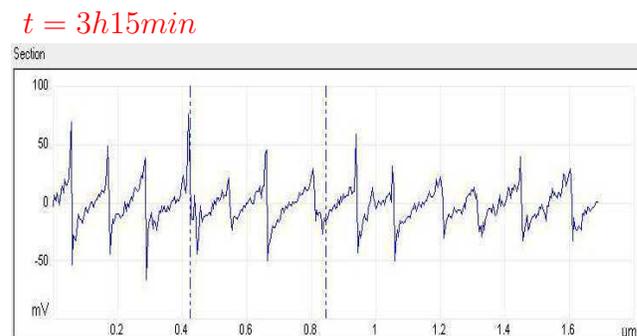
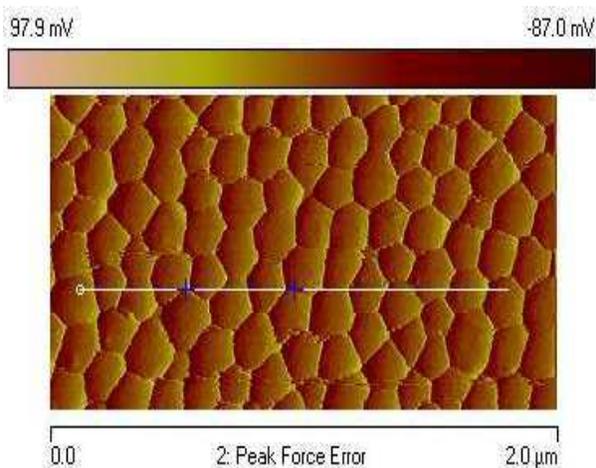
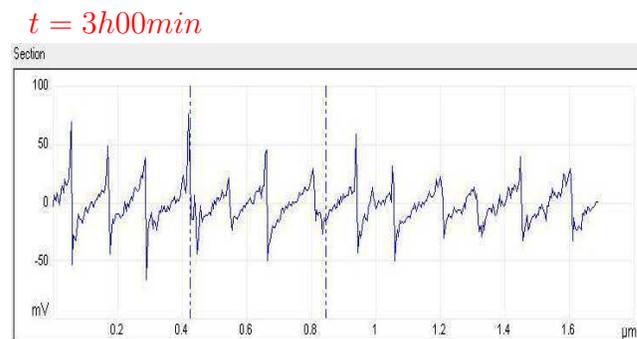
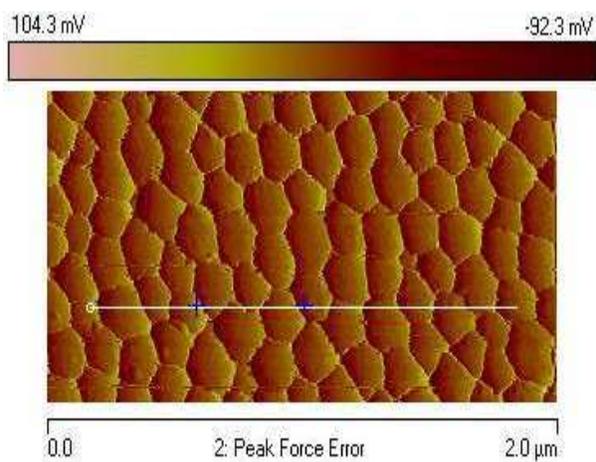
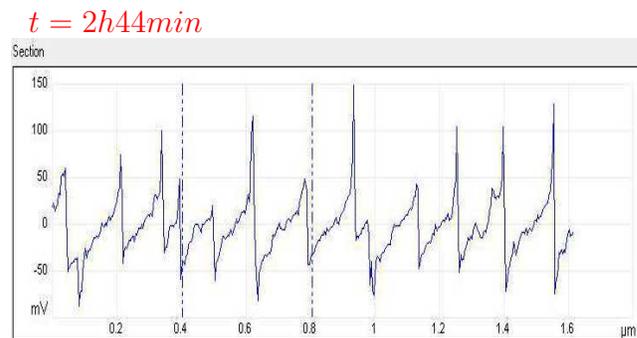
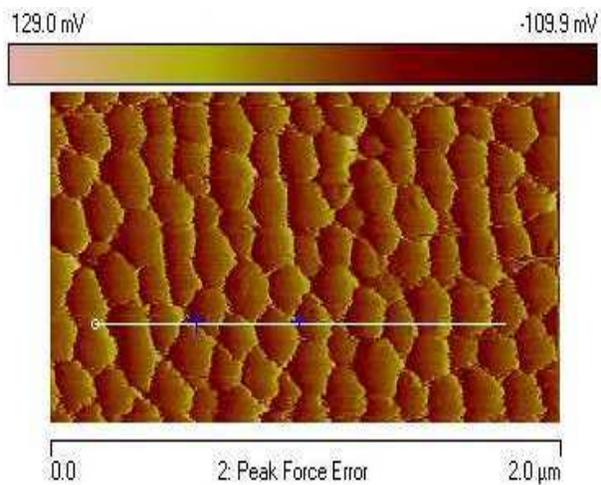


FIG. 2.8 – Séquence d'image AFM du film de Latex40 au temps $2\text{ h }44\text{ min} < t < 3\text{ h }15\text{ min}$ après le début du séchage.

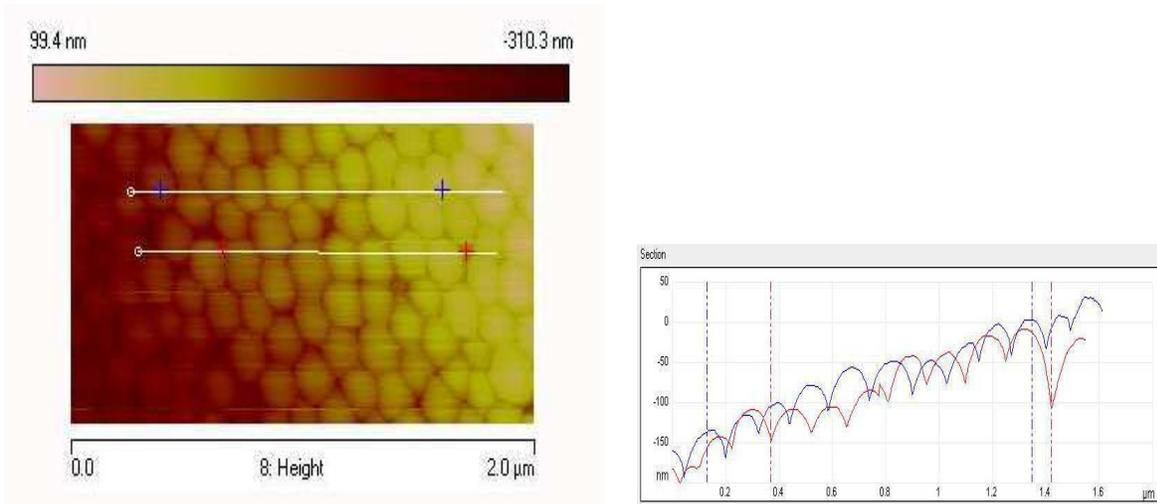


FIG. 2.9 – Images AFM d'un film mince obtenu à la fin du séchage de la suspension Latex40.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les suspensions utilisées lors de cette thèse. Ce sont des suspensions aqueuses de billes de nanolatex se différenciant principalement par leur concentration initiale. Nous avons étudié leur cinétique de séchage dans les mêmes conditions que celles correspondant aux mesures des contraintes du chapitre 4. La solution Latex29 la moins concentrée, présente un séchage qui se fait de façon homogène par la surface supérieure présentant des phases CRP et FRP classiques. Les fractures y forment un réseau polygonal suivi par de la délamination. La solution Latex40 la plus concentrée présente un séchage latéral. La phase CRP y est quasi absente, les particules plus concentrées gênent dès le début l'évaporation. Les fractures s'y forment de façon directionnelle une fois que tout le film a gélifié.

Les courbes de masse ont permis d'estimer la vitesse d'évaporation et par suite les nombres de Peclet et $\bar{\lambda}$. Le Peclet étant de l'ordre de l'unité nous nous trouvons dans une situation de séchage quasi-homogène dans l'épaisseur. Le nombre $\bar{\lambda}$ étant grand devant l'unité indique que le colmatage des particules, si il se produit, ne se produit pas en milieu liquide, mais éventuellement dans le régime capillaire ou après évaporation complète de l'eau. Ce scénario demande à être vérifié en visualisant les particules au

cours de la consolidation. Des mesures par AFM préliminaires n'ont pas permis de conclure sur ce point mais semblent néanmoins prometteuses.

CHAPITRE 2. DESCRIPTION DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES ET LEUR CINÉTIQUE DE SÉCHAGE

CHAPITRE 3

ESSAIS DE CARACTÉRISATION MÉCANIQUE PAR MICROINDENTATION

La solidification par séchage des suspensions colloïdales est un processus qui mène à la formation d'un matériau dont les propriétés mécaniques sont inconnues. À cause du mode de séchage et du caractère évolutif de la consolidation, il s'avère complexe et difficile d'en caractériser les propriétés mécaniques. De plus, les techniques expérimentales classiques de caractérisation telles que le test de flexion trois points ou encore l'essai de traction-compression sont difficiles à mettre en œuvre sur les matériaux conçus par séchage d'une suspension colloïdale. L'essai de traction par exemple, nécessite la confection d'éprouvettes de géométrie prédéfinie et de dimensions calibrées adaptées à la machine de traction qu'on ne peut fabriquer pour de tels matériaux. Ainsi, le test d'indentation représente une alternative pour palier cette difficulté.

Dans ce chapitre, nous caractérisons mécaniquement au moyen de l'essai de microindentation des films de colloïdes conçus par séchage des suspensions Latex29 et Latex40. Nous cherchons par ce test à identifier le comportement mécanique du film après son séchage complet. La première partie de ce chapitre est dédiée à présenter le principe de l'essai d'indentation et les grandeurs mesurables qu'on peut en déduire. Dans la seconde partie, nous présentons la machine d'indentation qui a permis la réalisation des essais. Enfin dans la troisième partie, nous donnons les résultats des tests sur nos

films de latex. Nous avons effectué des essais de compression afin d'estimer les propriétés élastiques et plastiques du matériau ainsi que la ténacité à la rupture. Nous avons également effectué des essais de fluage pour obtenir les propriétés viscoélastiques du matériau.

3.1 Principe du test d'indentation

3.1.1 Description générale

L'indentation est une technique expérimentale utilisée pour l'identification du comportement des matériaux. Son principe général consiste à mettre en contact deux corps solides. Le premier corps, rigide (pointe d'indenteur), a pour rôle la déformation du second corps supposé semi-infini et dont on veut connaître le comportement mécanique. Cette technique permet la mesure directe de la réponse en pénétration du solide à un chargement donné appliqué par la pointe d'indenteur. D'une part, l'analyse des courbes chargement-pénétration conduit à l'obtention d'informations sur le comportement élastique, plastique ou encore viscoélastique du matériau. Et d'autre part, les caractéristiques géométriques de l'empreinte laissée par l'indenteur permettent l'estimation de la ténacité à la rupture.

3.1.2 Les différentes pointes d'indenteur

Les pointes d'indenteur (FIG. 3.1) sont constituées en général d'un diamant ou d'un acier connus pour leur grande dureté. Elles peuvent avoir différentes formes géométriques. Nous en utiliserons deux types :

- une pointe de Vickers conçue en taillant le diamant sous forme de pyramide à base carrée, caractérisée par l'angle normalisée entre deux faces opposées $\alpha_i = 136^\circ$,
- une pointe en acier de Rockwell de forme demi sphérique, caractérisée par son rayon R_{Roc} ($R_{Roc} = 208 \mu\text{m}$ dans nos essais).

3.3.1 Principe du test d'indentation

Mais on trouve aussi couramment des pointes en forme de pyramide à base triangulaire (Berkovich) et en forme de cône à section circulaire.

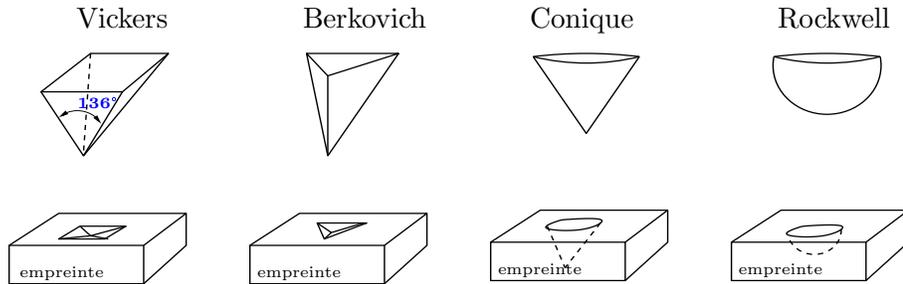


FIG. 3.1 – Schémas des différents types d'indenteur et leur empreinte.

3.1.3 Déroulement d'un test d'indentation

Les tests d'indentation que nous avons effectués consistent à appliquer un chargement en force donnée (FIG. 3.2.a) et à récupérer des informations sur la couche indentée en considérant, (i) la courbe de réponse en pénétration (FIG. 3.2.b), la courbe charge-ment appliqué-pénétration (FIG. 3.2.c) et (iii) la géométrie de l'empreinte (FIG. 3.3). Précisons maintenant chacune de ces informations.

3.1.3.1 Application d'une force en trapèze

Les tests d'indentation que nous avons réalisés au cours de cette thèse, consistent en l'application d'un cycle de chargement qui peut être décomposé en trois parties :

- La première partie linéaire et croissante de la courbe correspond à la mise en contact de la pointe avec le film et le début de la sollicitation. La force d'indentation croît avec une vitesse de chargement constante V_c jusqu'à une valeur maximale imposée qu'on note F_{max} .
- La deuxième partie est caractérisée par le maintien de la force maximale F_{max} constante durant un temps t_p dit temps de pause.

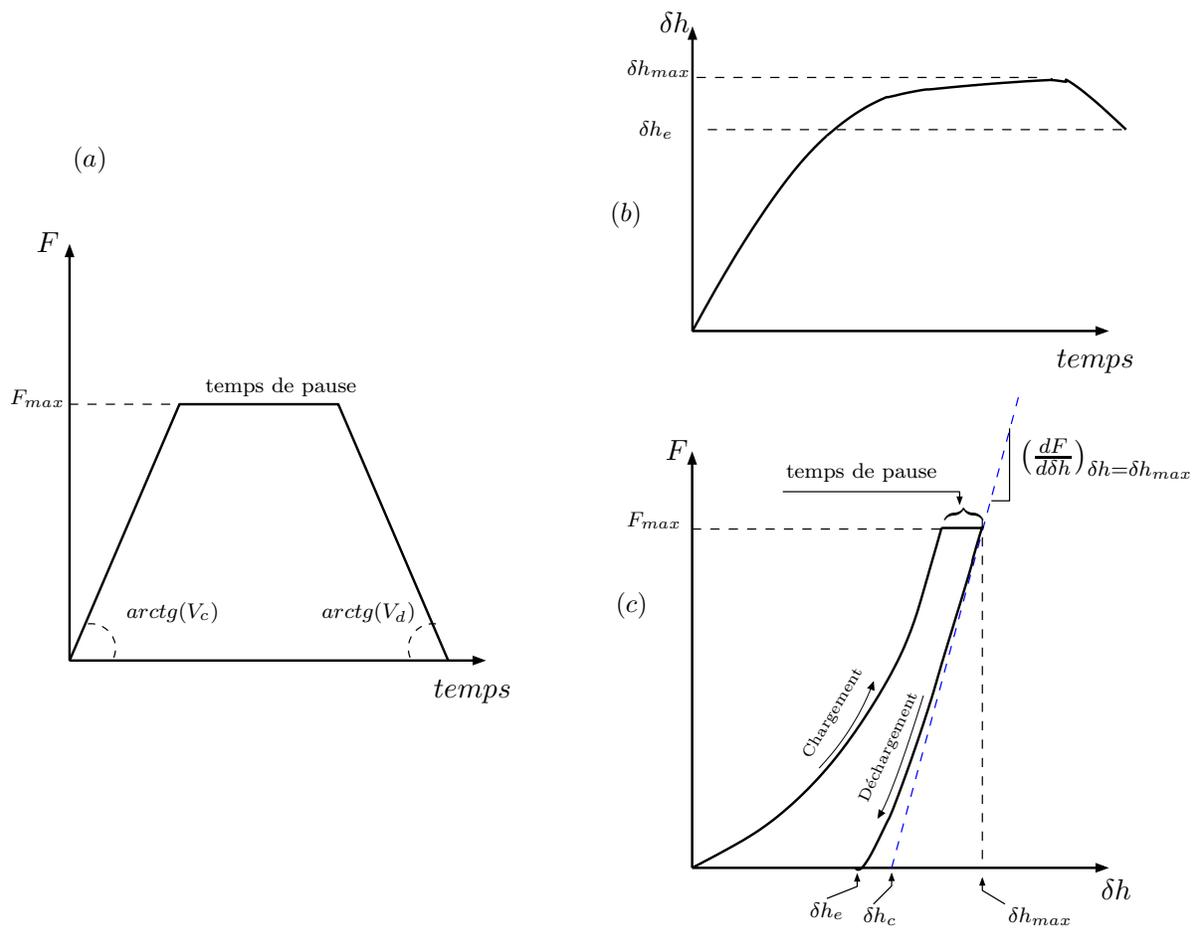


FIG. 3.2 – Courbes représentatives d’un test de microindentation. (a) Variation du chargement appliqué. (b) Variation de la pénétration de la pointe en réponse au chargement (a). (c) Variation de la force appliquée en fonction de la pénétration.

3.3.1 Principe du test d'indentation

- La troisième partie de la courbe correspond au retrait de la pointe d'indenteur avec une vitesse de déchargement constante V_d que nous choisirons égale à $-V_c$.

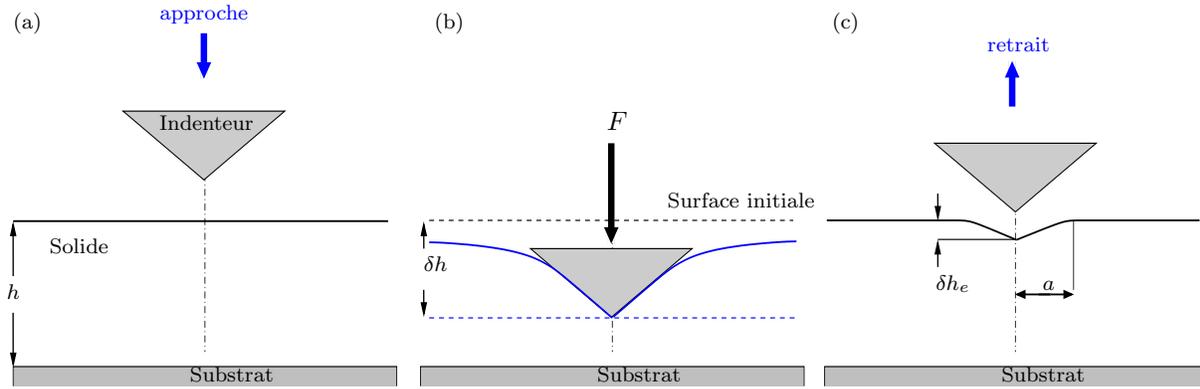


FIG. 3.3 – Étapes du test d'indentation avec une pointe conique sur un solide d'épaisseur h . (a) Approche de la pointe d'indenteur. (b) Application du chargement F et déformation de la surface du film. (c) Profil de l'empreinte d'indenteur conique après son retrait.

3.1.3.2 Réponse en pénétration

Durant le test d'indentation la pression au bout de la pointe croît en provoquant la pénétration δh de cette dernière (FIG. 3.3.b). En réponse à la variation temporelle du chargement (FIG. 3.2.a), la pénétration de la pointe (FIG. 3.2.b) est enregistrée en fonction du temps. Cette courbe pénétration en fonction du temps permet d'obtenir des informations sur la viscosité du film solide. On peut en déduire la courbe chargement-pénétration (FIG. 3.2.c) qui donne des informations sur la raideur et la dureté du film.

3.1.3.3 Description de l'empreinte

Durant le chargement de la FIG. 3.2.a, la pointe pénètre d'une grandeur $\delta h(t)$. La pénétration maximale δh_{max} correspond à la dernière pénétration enregistrée sous l'action de la force maximale F_{max} et avant le retrait de la pointe de la surface d'échantillon.

CHAPITRE 3. ESSAIS DE CARACTÉRISATION MÉCANIQUE PAR MICROINDENTATION

Dans le cas où le chargement provoque des déformations résiduelles, la pénétration enregistrée à la fin du test aura une valeur δh_e non nulle (FIG. 3.3.c) et on observera une empreinte résiduelle de taille caractéristique a . On en déduira des informations sur la dureté du film. Quand le chargement est suffisamment grand, des fissures peuvent apparaître autour de l'empreinte. Elles permettent d'estimer la ténacité K_c à la rupture.

3.1.4 Mesure du module de Young

Afin de mesurer le module d'Young nous allons tester deux méthodes. La première repose sur l'expérience originale de Hertz et consiste à exploiter la partie chargement de la courbe chargement-pénétration (FIG. 3.2.c) dans le cas d'un indenteur sphérique. La seconde consiste à exploiter la partie déchargement de la courbe chargement-pénétration de la FIG. 3.2.c.

3.1.4.1 Expérience originale de Hertz

Les bases de l'indentation reposent sur les travaux pionniers de Hertz [40]. Les hypothèses qui fondent son approche pour le problème de contact de deux milieux solides, sujets à l'action d'une force de compression sont :

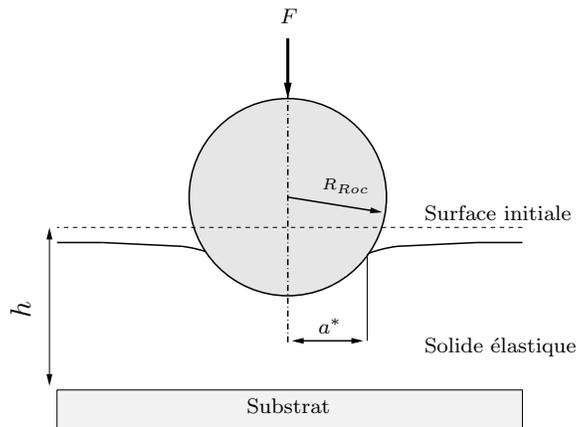


FIG. 3.4 – Contact de Hertz (sphère rigide-plan) dans le cas de l'interaction entre un indenteur de type Rockwell et un solide déformable d'épaisseur h .

3.3.1 Principe du test d'indentation

- Les surfaces sont supposées continues (suffisamment régulières) et topographiquement lisses.
- Les déformations et les dimensions de l'aire de contact doivent être petites devant les dimensions des deux solides $a^* \ll R_{Roc}$.
- Les deux milieux sont supposés élastiques, linéaires et isotropes.
- Les frottements entre les deux corps sont négligeables.

Sous ces hypothèses, Hertz démontra que le rayon a^* de la zone de contact est relié à la force F , au rayon de la sphère R_{Roc} et au module d'élasticité équivalent E_{eq} par la relation :

$$a^{*3} = \frac{3FR_{Roc}}{4E_{eq}} \quad (3.1)$$

Le module équivalent E_{eq} s'exprime en fonction des modules d'Young et des coefficients de Poisson (E_f, ν_f) et (E_i, ν_i) relatifs respectivement au film et à la pointe de l'indenteur par :

$$\frac{1}{E_{eq}} = \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3.2)$$

L'expression de la force F en fonction de la pénétration δh est, quant à elle donnée par la relation non-linéaire suivante :

$$F = k^* \delta h^{3/2}, \quad (3.3)$$

Le paramètre k^* pour un contact entre une sphère de rayon R_{Roc} et un plan est donné par :

$$k^* = \frac{4\sqrt{R_{Roc}}}{3} E_{eq} \quad (3.4)$$

CHAPITRE 3. ESSAIS DE CARACTÉRISATION MÉCANIQUE PAR MICROINDENTATION

Par conséquent, en identifiant (3.3) avec la courbe chargement-pénétration (FIG. 3.2) on obtient k^* et par la suite, en utilisant (3.2) et (3.4) le module équivalent E_{eq} puis le module d'Young E_f connaissant les caractéristiques mécaniques de l'indenteur¹.

3.1.4.2 Mesure du module de Young par l'indentation instrumentée

La mesure du module de Young peut aussi s'obtenir en se basant sur la phase déchargement de la courbe chargement-pénétration de la FIG. 3.2.c. Lors du retrait de l'indenteur, le matériau récupère une partie de son élasticité. La pente initiale $\left(\frac{dF}{dh}\right)_{\delta h=\delta h_{max}}$ de la courbe durant la phase de déchargement, est associée à la réponse élastique du matériau [9]. C'est sur ce principe que la machine d'indentation que nous avons utilisée, mesure de façon automatique le module d'Young connaissant le type de la pointe utilisée (plus de détail dans le manuel d'utilisation [23]).

3.1.5 Mesure de la dureté

La dureté H_d est donnée par le rapport de la force maximale F_{max} sur l'aire projetée de l'empreinte A_p associée à ce chargement :

$$H_d = \frac{F_{max}}{A_p} \quad (3.5)$$

Elle est proportionnelle à la limite d'élasticité du matériau au-delà de laquelle des déformations permanentes apparaissent [59].

3.1.6 Caractérisation du fluage par la microindentation

L'équivalent par indentation d'un essai de fluage classique réalisé sur une machine de traction, est d'étudier la variation en temps de la pénétration (FIG. 3.2.b) induite

¹Il faudra prendre garde de n'exploiter que la première partie de la courbe où la force F est suffisamment faible pour rester dans le domaine élastique.

3.3.1 Principe du test d'indentation

par l'application d'une force constante pendant un certain temps² (FIG. 3.2.a).

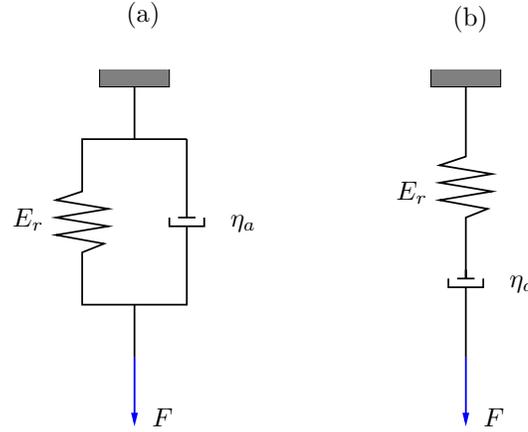


FIG. 3.5 – Modèles mécaniques rhéologiques de (a) Kelvin-Voigt et (b) de Maxwell.

Si le film indenté correspond à un solide de Voigt (FIG. 3.5.a), la réponse en pénétration à un échelon de force (FIG. 3.2.a avec $V_c = \infty$) est [23] :

$$\delta h^2(t) = \frac{\pi F_{max}}{2 E_r} \cot(\alpha_i) \left[\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_c}} \right) \right] \quad (3.6)$$

Si le film indenté peut être décrit par le modèle de Maxwell (FIG. 3.5.b), la réponse en pénétration à un échelon de force (FIG. 3.2.a avec $V_c = \infty$) est [23] :

$$\delta h^2(t) = \frac{\pi F_{max}}{2 E_r} \cot(\alpha_i) \left[1 + \frac{t}{\tau_c} \right] \quad (3.7)$$

où α_i est un angle caractéristique de la forme de l'indenteur, E_r et τ_c sont resp. le

²En pratique on cherche à s'approcher d'une sollicitation en échelon de force en augmentant les deux paramètres V_c et t_p et à comparer la réponse obtenue avec (3.6) et (3.7) afin d'en déduire le modèle adéquat et le temps visqueux τ_c .

module d'Young et le temps caractéristique de réponse, δh la pénétration de l'indenteur au temps t . Le temps caractéristique de retard τ_c est défini comme : $\tau_c = \frac{\eta_a}{E_r}$, où η_a est la viscosité de la couche.

3.1.7 Mesure de la ténacité à la rupture

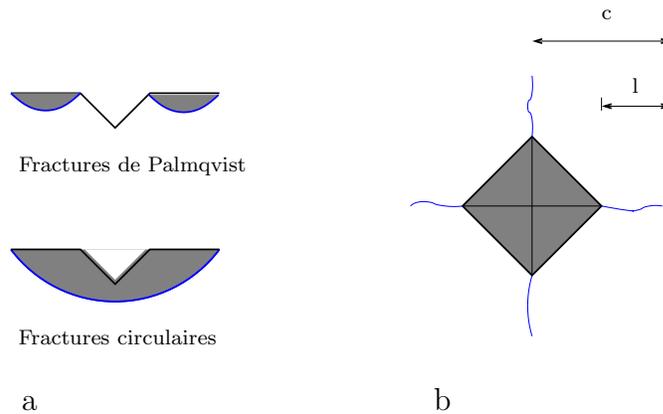


FIG. 3.6 – Schéma représentatif des différents types de fractures par indentation Vickers. (a) Vues de profil d'une empreinte. (b) Vue de dessus d'une empreinte.

La mesure de la ténacité à la rupture s'effectue géométriquement à partir de l'empreinte laissée par l'indenteur sur le matériau. Pour une valeur de la force suffisante, l'indentation par une pointe Vickers sur un matériau fragile entraîne la génération de fractures radiales depuis les angles de l'empreinte [67] (FIG. 3.6.b). Ces fractures, sont modélisées par deux formes géométriques : fractures Palmqvist ou fractures circulaires. Les paramètres de chargement ainsi que les caractéristiques géométriques de l'empreinte servent pour l'estimation de la ténacité du matériau.

Laugier et al [50] ont établi une expression empirique pour calculer la ténacité de matériau pour les fractures de type Palmqvist. Leur relation est donnée par l'expression :

$$K_c = 0.015 \left(\frac{c-l}{l} \right)^{1/2} \left(\frac{E_f}{H_d} \right)^{2/3} \left(\frac{F_{max}}{c^{3/2}} \right) \quad (3.8)$$

où les longueurs c et l sont définies dans la FIG. 3.6. C'est cette expression que nous utiliserons par la suite.

3.2 Dispositif expérimental

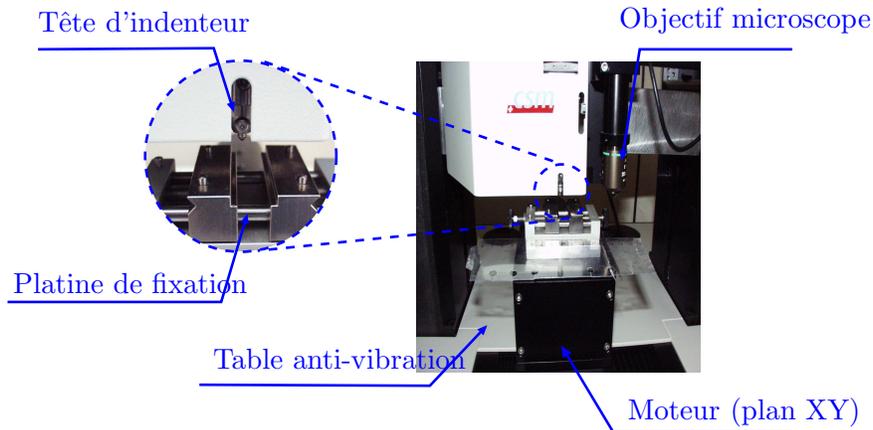


FIG. 3.7 – Machine de microindentation

La figure 3.7 représente la machine de microindentation de l'entreprise *CSM instruments* utilisée pour la réalisation de nos tests de microindentation. Cette machine contient principalement : une platine mobile montée sur une table qui limite la transmission des vibrations, une tête d'indenteur (pointe Vickers ou Rockwell) et un objectif microscope qui permet premièrement de repérer la partie de la surface qu'on désire indenter et deuxièmement l'enregistrement de l'image de l'empreinte de la pointe d'indenteur laissée après décharge. Le pilotage de la machine se fait via un logiciel développé par l'entreprise *CSM instruments*. La platine mobile, est guidée par des moteurs qui lui permettent son mouvement dans le plan de la table ainsi que dans la direction verticale.

CHAPITRE 3. ESSAIS DE CARACTÉRISATION MÉCANIQUE PAR MICROINDENTATION

Les tests d'indentation peuvent être réalisés selon deux modes de consigne pour le pilotage de l'indenteur. Un mode chargement, où le paramètre de contrôle de l'indentation est la force qu'on désire appliquer. Un mode déplacement, où la pénétration constitue le paramètre de contrôle du test d'indentation. Dans notre travail nous avons choisi le chargement comme paramètre de contrôle.

L'échantillon à indenter consiste en un film de Latex29 ou Latex40 d'environ 1 mm d'épaisseur obtenu par séchage complet dans une coupelle à une hygrométrie $RH = 70 \pm 3\%$ et $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$. Au début du test, l'échantillon est fixé sur la platine puis mis sous le microscope pour localiser visuellement la surface à indenter. Dès lors, l'ordinateur enregistre les coordonnées de cette dernière. Une fois cette étape effectuée, l'échantillon fixé sur la platine, est déplacé sous l'indenteur. On repère dans un premier temps, la surface (origine du début de la pénétration) en appliquant une force $F = 20 \text{ mN}$. Ensuite le test d'indentation commence avec l'application du chargement en trapèze de la figure 3.2.a.

3.3 Résultats expérimentaux pour le Latex40

3.3.1 Module de Young

Pour estimer le module d'Young du Latex40, nous avons utilisé trois méthodes expérimentales. D'une part, nous avons utilisé la méthode à la décharge par la pointe Vickers et d'autre part, la méthode du début du chargement et à la décharge pour la pointe Rockwell.

3.3.1.1 Indenteur Vickers

Dans cette partie, nous analysons les résultats des essais d'indentation réalisés à l'aide de la pointe Vickers. Nous avons commencé par faire des tests de reproductibilité puis nous avons étudié l'influence de la force maximale F_{max} sur le module d'Young.

Tests de reproductibilité

La figure 3.8 représente les courbes chargement-pénétration relatives à six tests de microindentation réalisés sur le même échantillon en des endroits différents. Les paramètres de contrôle (FIG. 3.2.a) sont :

- une vitesse de chargement-déchargement de $V_c = -V_d = 40$ mN/min,
- une force maximale $F_{max} = 80$ mN,
- un temps de pause $t_p = 20$ s.

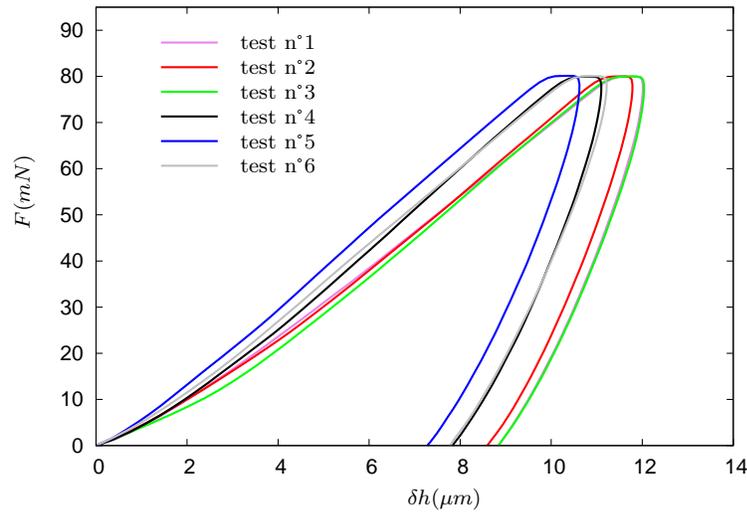


FIG. 3.8 – Variation du chargement en fonction de la pénétration d'une pointe Vickers. Essais de reproductibilité sur un film de Latex40.

Le module d'Young obtenu en utilisant la mesure à la décharge instrumentée est récapitulé dans le TAB. 3.1. La répétabilité des six tests permet d'obtenir une estimation des erreurs. On a ainsi un module d'Young $E_f = 0.57 \pm 0.03$ GPa.

CHAPITRE 3. ESSAIS DE CARACTÉRISATION MÉCANIQUE PAR MICROINDENTATION

Latex40						
	test n°1	test n°2	test n°3	test n°4	test n°5	test n°6
E_f (GPa)	0.54	0.56	0.54	0.58	0.6	0.54

TAB. 3.1 – Résultats des essais de reproductibilité d’indentation sur un film colloïdal de Latex40. Valeurs du module de Young E_f .

Caractérisation des films à différentes forces maximales

Les courbes chargement-pénétration dans la figure 3.9 sont données pour différents cycles de chargement où seul le paramètre force maximale F_{max} change d’un cycle à un autre (TAB. 3.2). La vitesse de chargement-déchargement $V_c = -V_d = 40$ mN/min et le temps de pause $t_p = 20$ s sont les mêmes pour chaque test.

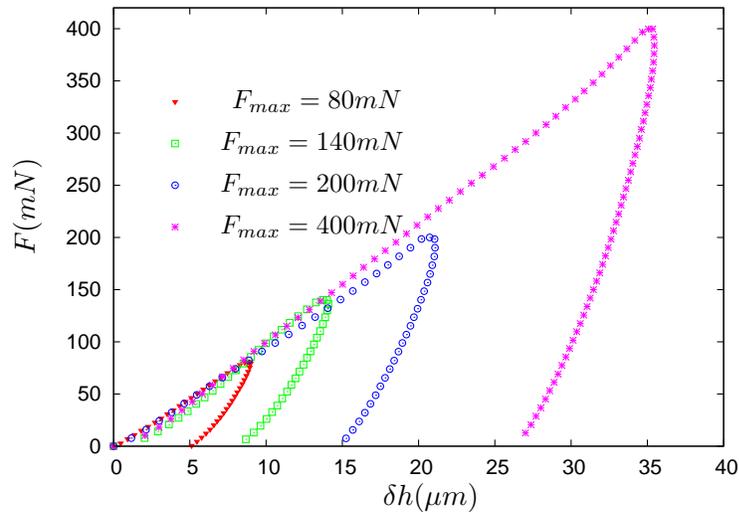


FIG. 3.9 – Tests de microindentation Vickers sur un film solide Latex40. Variation du chargement F en fonction de la pénétration pour différentes forces maximales.

Les valeurs du module d’Young, correspondant à chaque cycle de chargement sont reportées dans le TAB. 3.2. On constate une diminution de la rigidité avec la force

3.3.3 Résultats expérimentaux pour le Latex40

maximale appliquée. Ceci s'explique par l'augmentation de l'endommagement que l'on peut observer sur les photos des empreintes laissées par l'indenteur (Fig. 3.10).

Latex40						
F_{max} (mN)	80	100	140	200	300	400
E_f (GPa)	0.7	0.44	0.5	0.4	—	0.35

TAB. 3.2 – Valeurs du module d'Young E_f du film Latex40 mesurés à la décharge par une pointe Vickers pour différentes forces maximales F_{max} .

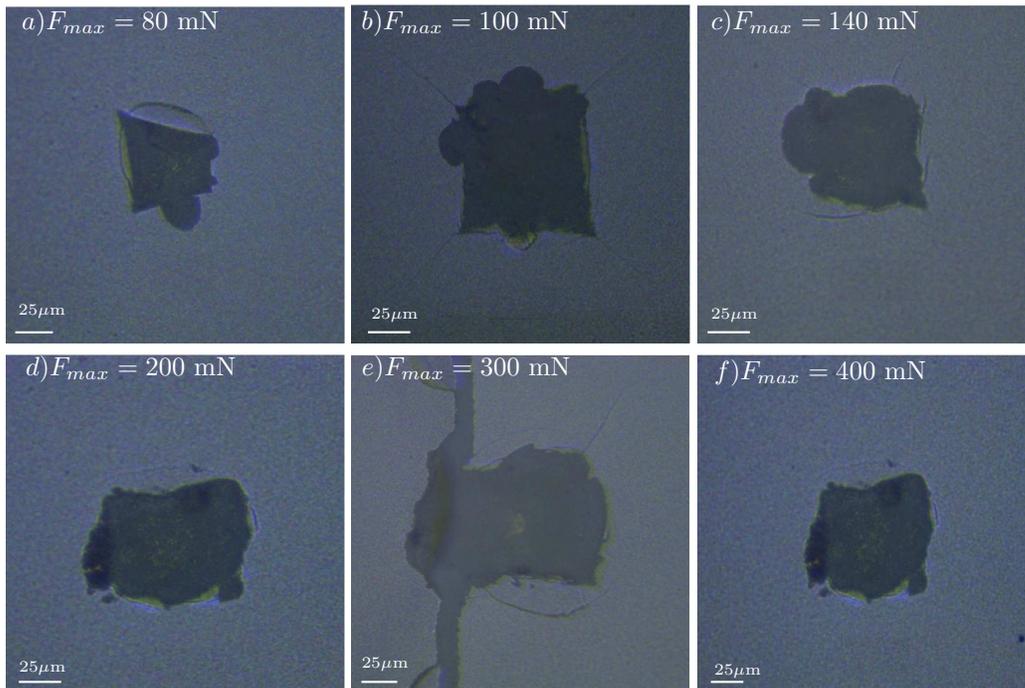


FIG. 3.10 – Différentes empreintes laissées par l'indenteur Vickers sur le film solide de la suspension Latex40 à la fin de l'indentation. Images obtenues pour différentes forces maximales F_{max} .

3.3.1.2 Indenteur Rockwell

Dans cette partie du chapitre, nous analysons les résultats obtenus par les tests d'indentation effectués à l'aide de la pointe sphérique Rockwell. Nous exposerons les mesures du module de Young obtenues directement par l'indentation instrumentée à la décharge. Ensuite nous analyserons les résultats en utilisant le modèle de Hertz à la charge.

Les courbes sur la figure 3.9, représentent la variation du chargement en fonction de la pénétration pour différents cycles chargement \rightarrow temps de pause \rightarrow déchargement. Les tests sont réalisés pour une même vitesse de chargement et déchargement $V_c = -V_d = 40$ mN/min, un même temps de pause $t_p = 20$ s et pour trois forces maximales F_{max} ($F_{max} = 200$ mN, $F_{max} = 300$ mN, $F_{max} = 400$ mN).

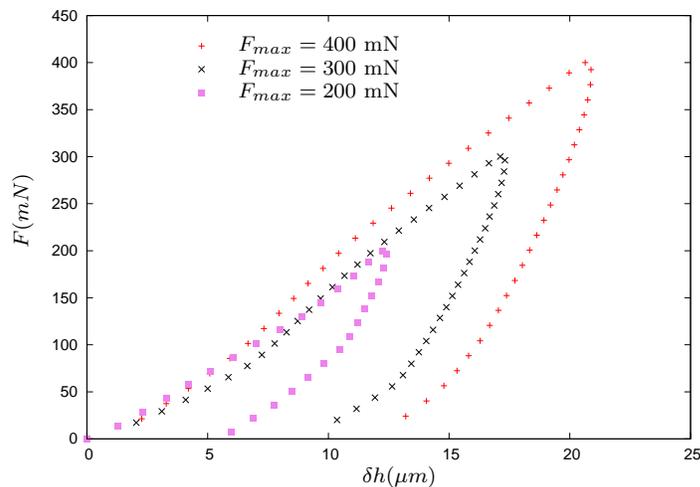


FIG. 3.11 – Tests de microindentation Rockwell sur un film solide Latex40. Courbes chargement-pénétration pour différentes forces maximales.

Mesures à la décharge

Les valeurs du module d'Young obtenues par l'indentation instrumentée à la décharge sont données dans le TAB. 3.3. On observe des valeurs comparables à celles obtenues

3.3.3 Résultats expérimentaux pour le Latex40

avec la pointe Vickers à la décharge avec néanmoins une plus grande stabilité par rapport à la force appliquée. Cela conforte le fait que la variation du module est liée à l'endommagement, celui-ci étant plus marqué dans le cas de l'indenteur Vickers qui concentre plus les contraintes sous sa pointe que la pointe sphérique de Rockwell (Fig. 3.12).

Latex40			
F_{max} (mN)	200	300	400
E_f (GPa)	0.39	0.42	0.42

TAB. 3.3 – Valeurs du module d'Young E_f du film Latex40 mesurés à la décharge par une pointe Rockwell pour différentes forces maximales F_{max} .

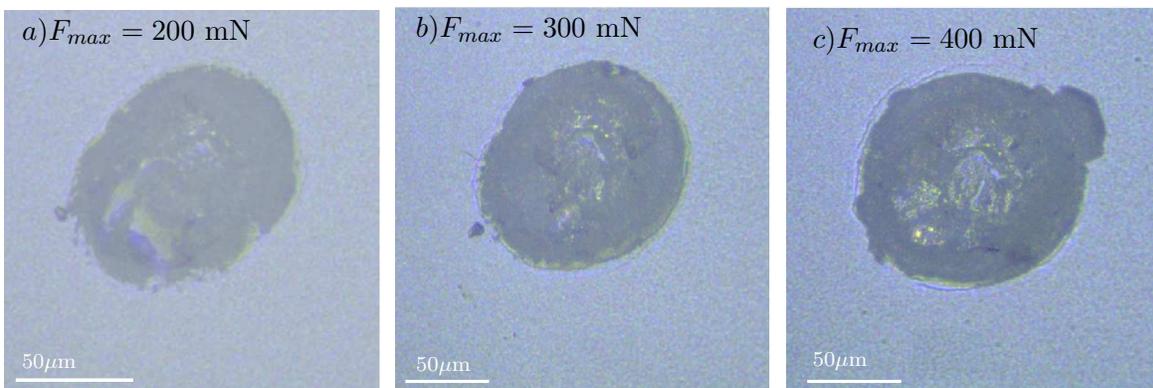


FIG. 3.12 – Empreintes de l'indenteur Rockwell laissées sur un film solide de Latex40 pour différentes forces maximales F_{max} .

Modèle de Hertz : analyse de la courbe chargement-pénétration

Les courbes de la figure 3.13 correspondent au début de la phase chargement. Elles sont obtenues pour une vitesse de chargement $V_c = 40$ mN/min. Nous approchons ces résultats expérimentaux par la relation non linéaire (3.3) entre la force et la pénétration.

CHAPITRE 3. ESSAIS DE CARACTÉRISATION MÉCANIQUE PAR MICROINDENTATION

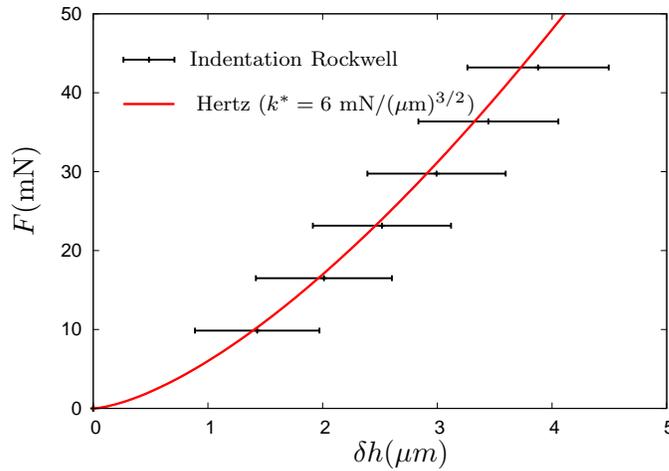


FIG. 3.13 – Approche des résultats d’indentation Rockwell par le modèle de Hertz.

Le calibrage du modèle par son paramètre k^* , nous permet d’avoir une estimation du module équivalent E_{eq} (3.4) puis la rigidité du milieu indenté via les relation (3.2). La meilleure concordance entre la courbe du modèle (3.3) et les résultats expérimentaux est obtenue pour $k^* = 6 \pm 1.5 \text{ mN} \cdot \mu\text{m}^{-3/2}$. Pour cette valeur de k^* et en considérant un coefficient de Poisson $\nu_f = 0.3$, on estime le module de Young à $E_f = 0.28 \pm 0.07 \text{ GPa}$.

Cette valeur du module d’Young est du même ordre de grandeur que celle mesurée à la décharge mais est inférieure, alors que nous nous attendions à un endommagement moins important en début de chargement. Cette mesure est néanmoins à considérer avec précaution car les hypothèses de Hertz citées dans §3.1.4.1 sont difficiles à vérifier notamment en ce qui concerne le comportement élastique. Les mesures instrumentées à la décharge sont reconnues pour être plus fiables à cet égard [23]. C’est donc elles que nous retiendrons par la suite.

3.3.1.3 Conclusion

Les trois méthodes de mesures du module d'Young ont permis d'en déduire que le module de la couche est de l'ordre du gigapascal. Nous avons observé un fort endommagement des films, entraînant une diminution du module d'Young mesuré avec la force appliquée. Pour la plus petite force appliquée avec notre indenteur, nous avons obtenu $E_f \sim 0.7$ GPa. On le considèrera comme une borne inférieure du module d'élasticité du matériau non endommagé.

3.3.2 Dureté

Les valeurs de la dureté obtenue par indentation instrumentée pour la pointe Vickers et Rockwell sont rappelées dans le TAB. 3.4. Les tests de reproductibilité (§3.3.1.1) donnent une estimation de l'erreur de l'ordre de ± 5 MPa. On note comme pour le module d'Young, une décroissance en fonction de la force maximale F_{max} , qui peut être interprétée comme un adoucissement plastique dû à de l'endommagement.

Latex40						
F_{max} (mN)	80	100	140	200	300	400
Vickers : H_d (MPa)	67	31	46	27	—	17
Rockwell : H_d (MPa)	—	—	—	16	17	19

TAB. 3.4 – Valeurs de la dureté H_d du film Latex40 mesurées à la décharge par les pointes Vickers et Rockwell pour différentes forces maximales F_{max} .

3.3.3 Tests de fluage

On représente dans la figure 3.14 les courbes de variation de la pénétration en fonction du temps obtenues pour une vitesse de chargement-déchargement $V_c = -V_d = 40$ mN/min, une force maximale $F_{max} = 400$ mN et différents temps de pause t_p . Seul le modèle de Kelvin-Voigt (3.6) (courbe continue (K-V)) concorde de manière raisonnable avec les résultats expérimentaux. La calibration des paramètres de ce modèle donne

CHAPITRE 3. ESSAIS DE CARACTÉRISATION MÉCANIQUE PAR MICROINDENTATION

une valeur de la raideur $E_r = 5.2$ GPa et un temps caractéristique $\tau = 250$ s soit une viscosité η_a du film de l'ordre de 1.3×10^{12} Pa.s.

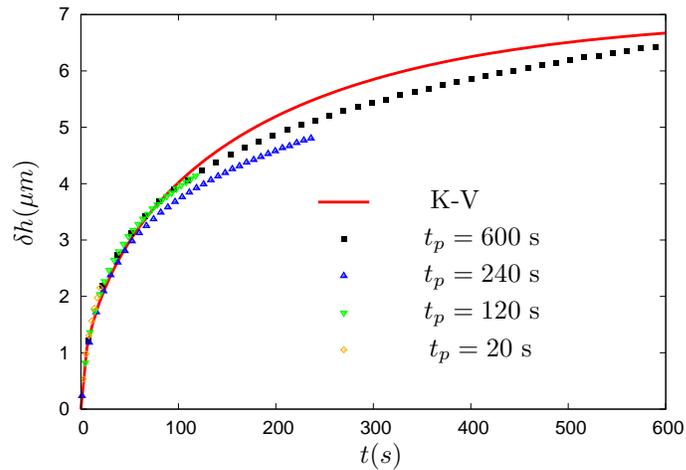


FIG. 3.14 – Tests de fluage sur un film de Latex40 pour différents temps de pause t_p .

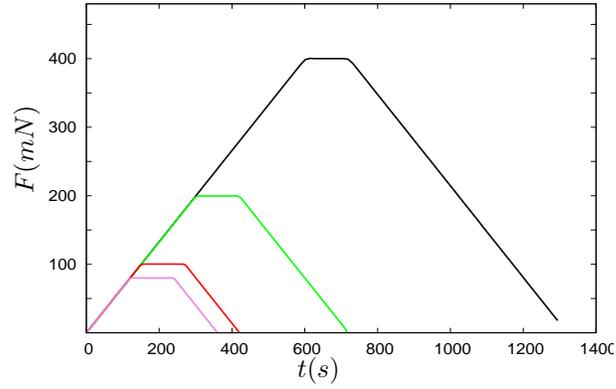
3.4 Résultats expérimentaux pour le Latex29

3.4.1 Module de Young

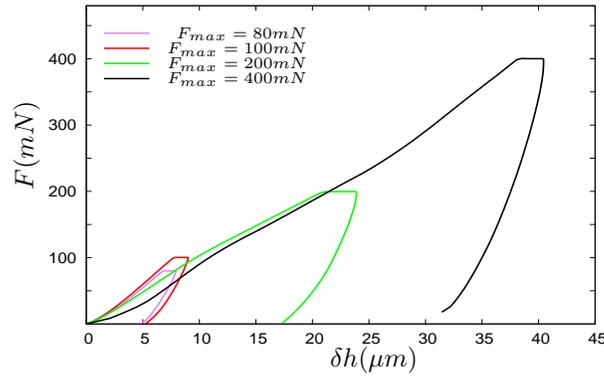
L'ensemble des courbes dans la figure 3.15 représente un essai d'indentation avec une pointe Vickers. Pour ces essais, le temps de pause est fixé à $t_p = 120$ s, la vitesse de chargement-déchargement à $V_c = -V_d = 40$ mN/min, on fait varier la valeur de la force maximale de $F_{max} = 80$ mN à $F_{max} = 400$ mN. Le module de Young obtenu par ces mesures à la décharge pour les quatre forces maximales est donné dans le tableau 3.5.

On constate comme pour le Latex40 une diminution de la valeur du module d'Young avec la pénétration. Ce résultat peut être attribué à l'endommagement croissant provoqué par la pointe de l'indenteur quand la force appliquée augmente. On peut en

3.3.4 Résultats expérimentaux pour le Latex29



(a)



(b)

FIG. 3.15 – (a) Donnée : chargement F en fonction du temps lors du test de microindentation de quatre valeurs de la force maximale. (b) Évolution des quatre chargements F en fonction de la pénétration δh de l'indenteur Vickers.

Latex29				
F_{max} (mN)	80	100	200	400
E_f (GPa)	0.96	0.94	0.4	0.32

TAB. 3.5 – Valeurs du module d'Young E_f du film de Latex29 mesuré à la décharge par une pointe Vickers pour différentes forces maximales F_{max} .

CHAPITRE 3. ESSAIS DE CARACTÉRISATION MÉCANIQUE PAR MICROINDENTATION

déduire que le module d'Young en l'absence de l'endommagement est supérieur à ~ 1 GPa. Quelques tests de reproductibilité nous ont permis d'estimer une erreur maximale de l'ordre de ± 0.2 GPa sur les mesures du module d'Young E_f .

3.4.2 La dureté

Les valeurs de la dureté du film de Latex29 sont rappelées dans le TAB. 3.6. Comme pour le Latex40, on constate que la dureté du Latex29 diminue avec l'augmentation de la force maximale F_{max} appliquée qui provoque un adoucissement plastique du matériau.

Latex29				
F_{max} (mN)	80	100	200	400
H_d (GPa)	84	80	19	12

TAB. 3.6 – Valeurs de la dureté H_d du film de Latex29 mesurées par une pointe Vickers pour différentes forces maximales F_{max} .

3.4.3 Tests de fluage

Dans cette section, nous caractérisons le comportement visqueux du film Latex40 par des essais d'indentation réalisés pour une même force maximale $F_{max} = 400$ mN, un même temps de pause $t_p = 120$ s et pour quatre vitesses V_c (40 mN/min, 80 mN/min, 160 mN/min et 400 mN/min).

La figure 3.16, représente la variation du chargement d'indentation F en fonction de la pénétration δh pour ces essais et la figure 3.17 représente la variation de la pénétration sur un intervalle de temps $t_p = 120$ s pour différentes vitesses V_c . Nous avons reporté sur cette figure, les résultats issus du test de microindentation ainsi que les courbes obtenues à partir du modèle de Kelvin-Voigt qui seul fite avec les expériences.

On observe une grande influence de la vitesse de chargement sur les tests de fluage. Pour les plus faibles vitesses de chargement ($V_c = 40$ mN/min et $V_c = 80$ mN/min),

3.3.4 Résultats expérimentaux pour le Latex29

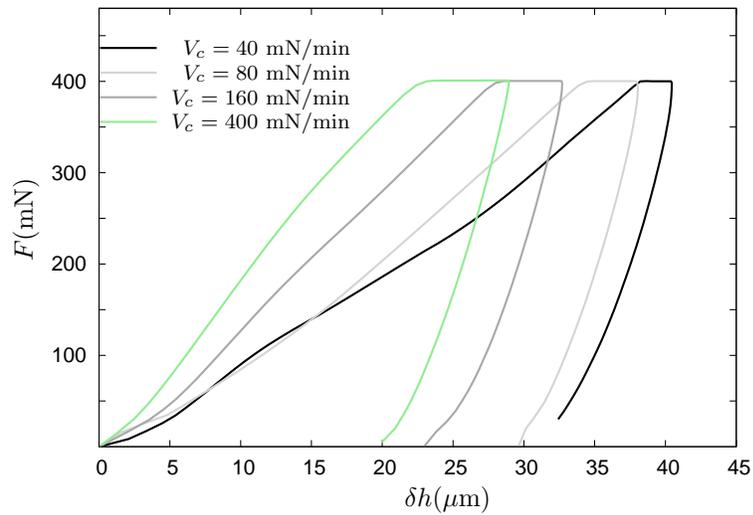


FIG. 3.16 – Courbes de variation du chargement d'indentation F en fonction de la pénétration δh pour différentes vitesses de chargement.

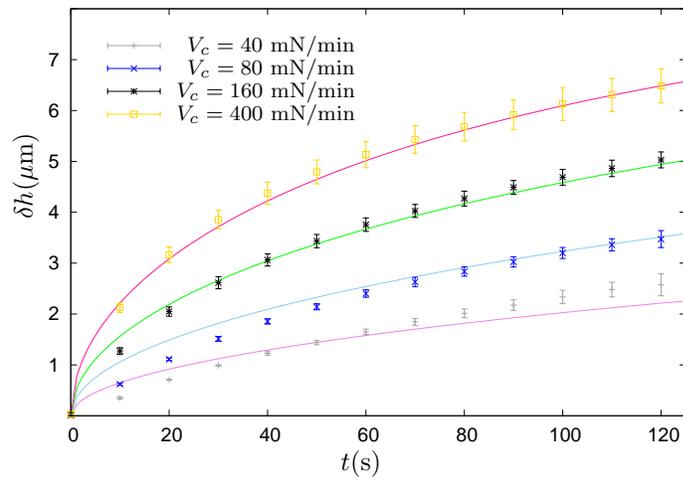


FIG. 3.17 – Variation de la pénétration δh au cours du temps de fluage. *Influence de la vitesse de chargement.*

on voit que le modèle de Kelvin-Voigt (3.6) ne permet pas d'obtenir les courbes expérimentales. Ceci s'explique par le fait que la formule (3.6) suppose l'application instantanée ($V_c = \infty$) de la force constante F_{max} . À défaut de pouvoir ramener instantanément le chargement à sa valeur maximale, nous cherchons à augmenter la vitesse de façon suffisante pour obtenir une bonne concordance entre (3.6) et les expériences. C'est le cas pour $V_c = 400$ mN/min. Les valeurs estimées des coefficients sont alors $E_r = 3.3$ GPa et $\tau_c = 152$ s soit une viscosité η_a d'environ 0.5×10^{12} GPa.

3.4.4 Estimation de la ténacité à la rupture

La mesure de la ténacité à la rupture du matériau par l'essai de microindentation s'appuie sur les caractéristiques géométriques de l'empreinte de l'indenteur (cf. §3.1.7). Pour un indenteur Vickers, quand le chargement F atteint une certaine valeur critique, des fractures s'amorcent aux coins de l'empreinte puis se propagent radialement à cette dernière.

Dans la majorité des tests d'indentation présentés précédemment, l'image de l'empreinte formée à la fin de l'essai n'était pas nette, comme le montre la figure 3.18. Nous observons un fort endommagement de la surface indentée, rendant difficile l'exploitation des caractéristiques géométriques de l'empreinte.

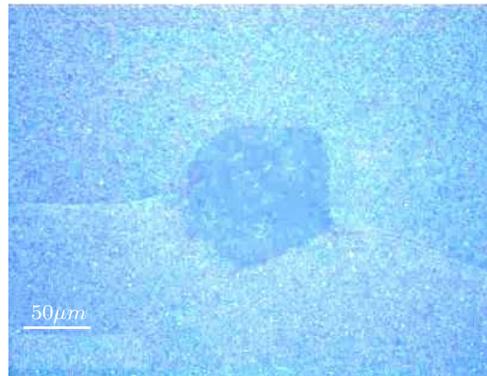


FIG. 3.18 – Important endommagement sur la surface d'un film Latex29.

3.3.4 Résultats expérimentaux pour le Latex29

Cependant, les premiers essais d'indentation sur les films colloïdaux (avant vieillissement de la suspension), ont donné des résultats qui permettaient l'estimation de la ténacité. La figure 3.19 représente une empreinte caractéristique d'indenteur Vickers. Cette empreinte correspond à un test d'indentation réalisé pour $F_{max} = 800$ mN, $V_c = -V_d = 800$ mN/min et à un temps de pause $t_p = 60$ s. On voit des fractures type Palmqvist radiales qui partent des quatre coins de l'empreinte. Les caractéristiques géométriques qui correspondent à l'empreinte de la FIG. 3.19 ainsi que le module de Young E_f et la dureté H_d , qui ont servi pour le calcul via la relation (3.8) de la ténacité K_c du film de Latex29 sont donnés dans le tableau 3.7.

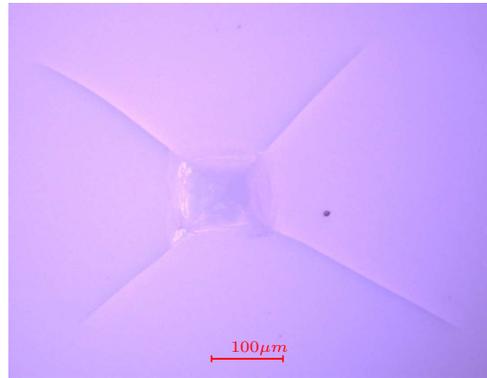


FIG. 3.19 – Empreinte d'indenteur Vickers sur le film colloïdal de Latex29. Formation de fracture de type Palmqvist.

Latex 29				
H_d (MPa)	E_f (GPa)	$\sim l(\mu m)$	$\sim c(\mu m)$	K_c (Pa. \sqrt{m})
16.2	0.4	300	415	2.7×10^3

TAB. 3.7 – Récapitulatif des mesures de dureté H_d , du module de Young E_f ainsi que les paramètres géométriques de l'empreinte. Résultats obtenus pour $F_{max} = 800$ mN, $V_c = V_d = 800$ mN/min et $t_p = 60$ s.

On trouve une ténacité $K_c \sim 2.7 \times 10^3$ Pa. \sqrt{m} qui donne une énergie interfaciale de rupture de l'ordre de $G_c \sim K_c^2/E_f \sim 2 \times 10^{-2}$ J.m⁻² proche de celle de l'eau. Ceci

CHAPITRE 3. ESSAIS DE CARACTÉRISATION MÉCANIQUE PAR MICROINDENTATION

voudrait donc dire que la cohésion d'un tel milieu est assurée par des ponts capillaires. Ce résultat demande néanmoins à être confirmé. Malheureusement nous n'avons pas réussi à refaire des mesures avec le solution restante pour les raisons invoquées ci-dessus.

3.5 Conclusion

Les essais présentés dans ce chapitre ont montré la difficulté d'utiliser l'indentation sur les films minces obtenus par séchage des suspensions colloïdales. Ils ont néanmoins permis d'obtenir un certain nombre de grandeurs pour les caractéristiques mécaniques des films rappelées dans le TAB. 3.8.

Latex40		
Module d'Young	Dureté	Kelvin-Voigt
$E_f \geq 0.7$ GPa	$H_d \sim 17 - 68$ MPa	$E_r \sim 5.2$ GPa $\tau_c \sim 250$ s $\eta_a \sim 1.3 \times 10^{12}$ Pa.s

Latex29		
Module d'Young	Dureté	Kelvin-Voigt
$E_f \geq 1$ GPa	$H_d \sim 10 - 85$ MPa	$E_r \sim 3.3$ GPa $\tau_c \sim 152$ s $\eta_a \sim 0.5 \times 10^{12}$ Pa.s
Ténacité K_c	Taux critique de restitution d'énergie G_c	
$\sim 2.7 \times 10^3$ Pa. \sqrt{m}	$\sim 2 \times 10^{-2}$ J.m ⁻²	

TAB. 3.8 – Bilan sur les propriétés mécaniques des films de Latex29 et Latex40.

Concernant le module d'Young, nous avons vu qu'il faudrait diminuer la force appliquée pour réduire l'endommagement. Cela est malheureusement hors de portée de

notre microindenteur. Un nanoindenteur serait nécessaire et mieux adapter pour cette tâche. Les mesures de fluage ont permis de donner un temps caractéristique de réponse visqueuse des films de l'ordre d'une centaine de secondes. Les mesures de ténacité déjà réputées difficiles sur des matériaux classiques se sont révélées quasi impossibles sur nos systèmes. La seule valeur que nous ayons pu obtenir a néanmoins souligné la possibilité d'une cohésion assurée par des ponts capillaires aqueux.

Ces premiers résultats demandent néanmoins à être approfondis. Récemment, Anne Davaille, Eric Mittelstaedt et Marc François [30] ont comparé les mesures de modules d'Young par indentation à des mesures par ultrasons réalisées sur une même couche obtenue par séchage de suspension de silice (Ludox®HS40). Nous avons tenté de notre côté de faire le même type de comparaison avec nos suspensions de nanolatex, malheureusement sans succès, car nous n'avons pas réussi à former un échantillon solide suffisamment épais pour être testé par ultrasons. Ils ont obtenu par les mesures ultrasons sur le Ludox®, un module d'Young cinq fois supérieur à celui mesuré par indentation, semblant être dû à la présence d'endommagement lors d'indentation. Une piste pour pallier à cela serait d'effectuer de l'indentation par AFM car la faiblesse de la force appliquée permettrait de réduire l'endommagement.

CHAPITRE 3. ESSAIS DE CARACTÉRISATION MÉCANIQUE PAR MICROINDENTATION

CHAPITRE 4

ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

Dans le chapitre 1, nous avons introduit des généralités sur le mécanisme de séchage qui conduit un film mince d'une suspension colloïdale à se consolider sous l'effet de l'évaporation de sa phase aqueuse. Une conséquence du séchage, quand le film est déposé sur un substrat rigide, est le développement de contraintes de tension qui conduisent à sa fracturation et à sa délamination. Dans l'optique de mesurer ces contraintes, nous avons opté pour l'utilisation de la technique de la lame encastrée (*Cantilever deflection technique*). Elle est largement utilisée dans les milieux de la recherche et industriels pour estimer les contraintes mécaniques qui se développent dans les films minces. Sa mise en oeuvre date de l'année 1909, avec les travaux de Stoney [79] ayant pour but la mesure des tensions qui se développent dans les films métalliques déposés sur une lame d'acier par électrolyse. Les expériences relatives à cette technique sont toujours d'actualité pour plusieurs systèmes tels que les enduits organiques [64] et les films céramiques ou encore, sujet qui nous intéresse ici, pour la mesure des contraintes lors de la solidification des suspensions colloïdales [65, 82, 83].

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

Le principe consiste à étaler un film de la suspension à étudier sur la surface d'une lame flexible (FIG. 4.1). Au cours du séchage, les contraintes dues à la rétraction frustrée par le substrat provoquent la déflexion δ de la lame. Cette déflexion δ est liée aux contraintes dans le film. Nous avons validé les formules liant déflexion et contraintes [27] à l'aide de calculs 3D par éléments finis (cf. publication dans annexe A). Elles permettent de remonter aux contraintes par la mesure de la déflexion.

Nous avons appliqué ce principe au séchage du Latex29 et Latex40. Le dispositif et le protocole expérimental utilisés sont détaillés dans le §4.1. Dans la section 4.2, on donne les résultats bruts : courbe déflexion en fonction du temps couplée aux images de la surface du film. Dans la section 4.3, les courbes expérimentales sont comparées aux prédictions du modèle poroélastique et en fin de section 4.4, nous parlerons brièvement du comportement à la rupture du film colloïdal.

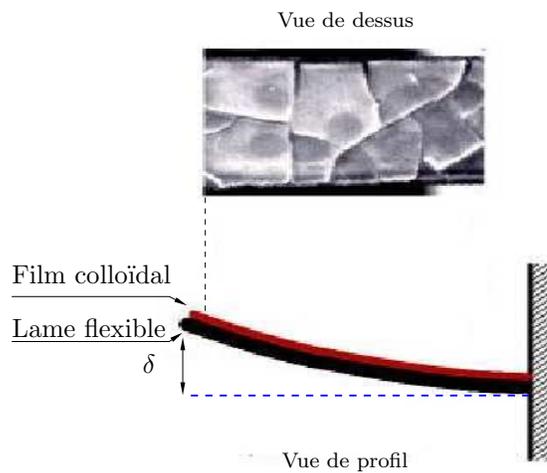


FIG. 4.1 – Principe de la lame encastrée pour la mesure des contraintes dans les films.

4.1 Dispositif expérimental

4.1.1 Description du matériel

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé est représenté dans la la figure 4.2.

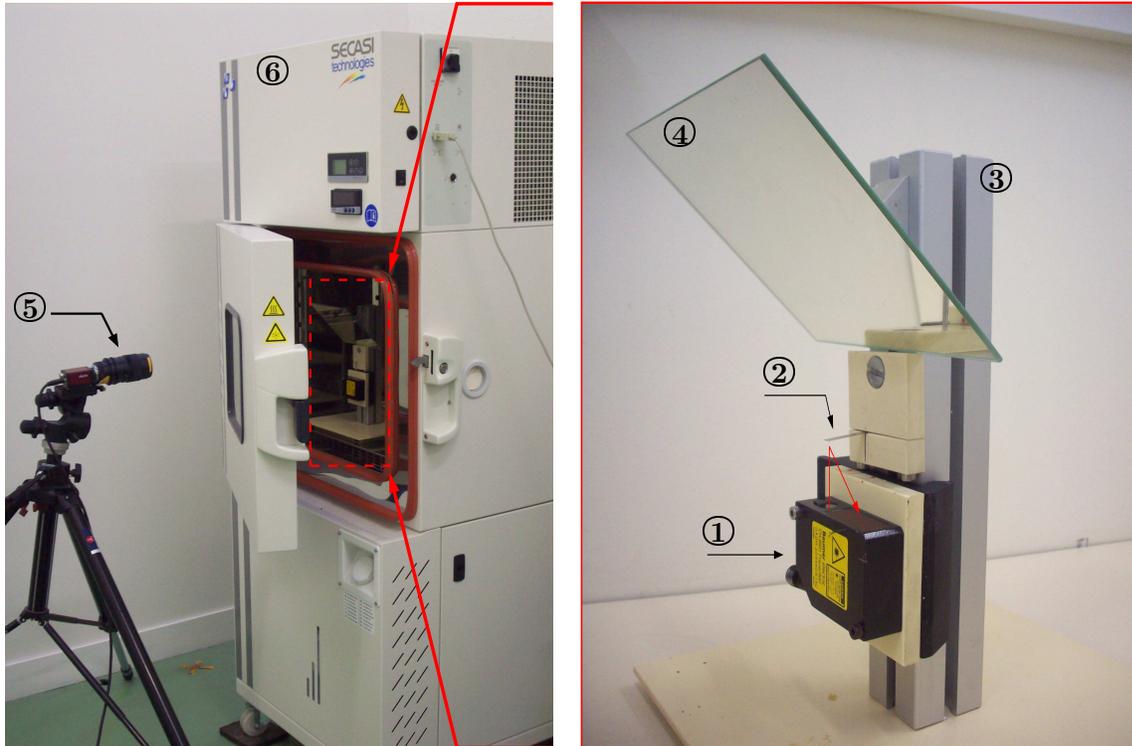


FIG. 4.2 – Dispositif expérimental

Dans ce dispositif, ① est une diode laser OADM12 (résolution $10\mu m$) de l'entreprise *Baumer electric*. Cette appareil s'appuie sur l'émission et la réception d'un faisceau laser pour mesurer la variation de la distance entre la source et le point d'impact qui se trouve en dessous de la lame d'acier ②, sur son extrémité libre. L'autre extrémité de la lame est encastrée dans le bâti ③. Afin de suivre l'évolution de la surface libre du film et la formation des fractures au cours du séchage, on utilise une caméra *Merlin* ⑤

qui enregistre la vue de dessus de l'échantillon reflétée par un miroir ④ monté à 45° de l'horizontale. Les éléments ① et ④ sont montés sur un bâti ③. Tout le bloc est placé soit dans l'enceinte climatique *SECASI technologies* ⑥, soit dans une boîte en plexiglas¹, qui permet de contrôler plus ou moins précisément les conditions de séchage en hygrométrie et température.

4.1.2 Préparation de l'expérience

4.1.2.1 Protocole expérimental

Le mode de préparation de l'expérience est le suivant :

1. On découpe soigneusement à l'aide d'un cutter² une feuille d'acier-*Goodfellow* pour obtenir les dimensions voulues de notre lame rectangulaire (FIG. 4.3). Le module de rigidité de cette feuille est $E_s = 200$ GPa. Avant utilisation de l'échantillon, on ponce légèrement à l'aide d'un papier de verre "à grains fins" mouillé (pour éviter les déformations thermiques dues au frottement), la face utile de la lame sur laquelle la suspension va être déposée afin de la rendre rugueuse pour améliorer l'adhésion de la suspension. Puis la lame est nettoyée, rincée à l'eau et essuyée pour enlever les résidus formés lors de l'opération précédente. On fixe la lame ainsi préparée dans le bâti et on ajuste le faisceau laser de la diode sur le point d'impact se trouvant en dessous de la lame à son extrémité libre.
2. Ensuite tout le bloc (① à ④) est mis dans l'enceinte climatique. Le flacon contenant le système modèle est aussi mis dans l'enceinte climatique, pour éviter tout effet thermique dû à la différence de températures pouvant intervenir dans l'expérience.

¹Les premières expériences ont été effectuées pour des raisons logistiques dans une boîte à gants, puis dès que possible dans l'enceinte climatique qui permet une meilleure régulation des conditions atmosphériques.

²Bien que cette technique adoptée pour la découpe de la lame soit laborieuse, elle permet de minimiser les déformations des bords qui se forment lors de la découpe. On a tenté d'autres techniques de découpe : ciseau, grignoteuse ou encore une scie, mais leur usage s'est avéré non adapté à cause des déformations résiduelles des bords de la lame.

4.4.1 Dispositif expérimental

3. Avant le début de l'acquisition des mesures, on ramène la valeur de la température et de l'hygrométrie dans l'enceinte à la valeur de consigne.
4. Une fois que la valeur de ces deux paramètres expérimentaux devient stable, la suspension étudiée est déposée et étalée manuellement à l'aide de la pointe de la pipette sur la surface utile de la lame d'acier. L'objectif de la caméra est orienté sur le hublot de l'enceinte climatique et focalisé sur le miroir reflétant la vue de dessus de l'échantillon.
5. L'acquisition des mesures de la déflexion synchronisée aux images de la vue de dessus de la couche au cours du séchage peut alors commencer. Elle est réalisée à l'aide d'un ordinateur connecté à la diode et à la caméra. Ces deux acquisitions sont pilotées par le logiciel LabVIEW.

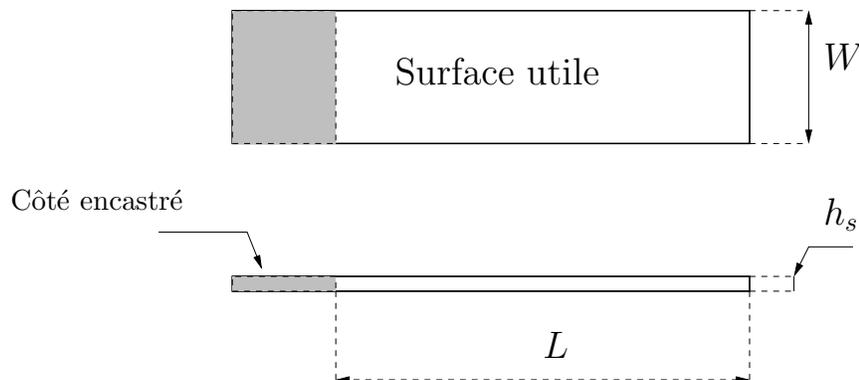


FIG. 4.3 – Schéma de la géométrie de la lame.

4.1.2.2 Dimensions des lames

La figure 4.3, représente la géométrie de lame d'acier utilisée pour la mesure de la déflexion au cours du séchage des deux suspensions Latex29 et Latex40. La suspension Latex29 a fait l'objet d'une série de mesures sur deux lames de rapports d'aspects différents : $W = 0.5$ cm et $W = 0.85$ cm. Les deux lames ont une même longueur

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

$L = 2$ cm, une même épaisseur $h_s = 75$ μm et une largeur respective de $W = 0.5$ cm et $W = 0.85$ cm. Les mesures de la déflexion engendrée par la suspension Latex40 ont été réalisées pour la seule lame de dimensions : $W = 0.5$ cm, $L = 2$ cm, $h_s = 75$ μm .

4.1.2.3 Épaisseur du film

L'épaisseur moyenne du film solidifié h_f est calculée en faisant les hypothèses suivantes : (i) la surface du film est supposée uniforme tout le long du processus du séchage, (ii) le volume déposé de la suspension s'étale sur toute la surface utile S_u de la lame, (iii) la fraction volumique des particules dans le volume final du film dépend des conditions de séchage. Sa valeur est comprise dans un intervalle $0.52 < \phi_f < 0.74$ en supposant les particules incompressibles. La valeur $\phi_f = 0.74$ correspond à un réseau de particules parfaitement ordonnées suivant une structure cubique à faces centrées et la valeur $\phi_f = 0.52$ à une structure cubique. Dans nos estimations de l'épaisseur finale du film, nous avons considéré une distribution aléatoire des particules. Cette distribution est caractérisée par une fraction $\phi_f = 64\%$ [69, 72].

Ainsi connaissant la surface S_u , le volume de la suspension déposé V_i et les fractions volumiques ϕ_i et ϕ_f des particules avant et après séchage respectivement, nous pouvons estimer théoriquement l'épaisseur h_f en écrivant la conservation de la masse des particules. On obtient ainsi :

$$h_f = \frac{\phi_i V_i}{\phi_f S_u} \quad (4.1)$$

Dans le tableau TAB. 4.1, les valeurs de l'épaisseur h_f estimées via l'équation (4.1) sont données. On a réalisé des mesures de la déflexion pour cinq épaisseurs de la suspension Latex29 obtenues à l'aide de deux lames relatives à deux rapports d'aspect ($W = 0.5$ cm et $W = 0.85$ cm). La déflexion provoquée par le séchage de la suspension Latex40 est mesurée pour la lame de largeur $W = 0.5$ cm et pour cinq épaisseurs h_f du film (voir TAB. 4.1).

4.4.2 Mesures de la déflexion au cours du séchage

Suspension Latex29					
$\sim V_i(\times 10^{-9}\text{m}^3)$ (lame à $W = 0.5$ cm)	15	20	30	35	50
$\sim V_i(\times 10^{-9}\text{m}^3)$ (lame à $W = 0.85$ cm)	25.5	34	51	59.5	85
$\sim h_f(\mu\text{m})$	68	91	136	159	227

Suspension Latex40					
$\sim V_i(\times 10^{-9}\text{m}^3)$ (lame à $W = 0.5$ cm)	20	40	60	70	80
$\sim h_f(\mu\text{m})$	125	250	375	437	500

TAB. 4.1 – Récapitulatif des valeurs de l'épaisseur finale h_f pour les deux suspensions Latex29 et Latex40. Valeurs calculées à partir de l'équation (4.1).

4.2 Mesures de la déflexion au cours du séchage

Le principe de cette expérience repose sur la flexibilité de la lame. Lors du séchage de la suspension colloïdale qui adhère sur la surface de la lame, des contraintes mécaniques dues à la rétraction frustrée du film vont se développer provoquant la déflexion de la lame d'acier (FIG. 4.1). À noter que nous avons effectué des tests de reproductibilité sur quelques configurations. Cela nous a permis d'estimer une erreur maximale relativement importante sur la déflexion mesurée de l'ordre de $\pm 30\%$.

4.2.1 Latex29

4.2.1.1 Tendances générales

Les résultats présentés dans ce paragraphe, correspondent à la mesure de la déflexion engendrée par le séchage de la suspension Latex29. Les expériences ont été réalisées dans l'enceinte climatique (voir §4.2) à une température $T=20\pm 3^\circ\text{C}$ et une hygrométrie $\text{RH}=70\pm 2\%$. Les courbes de la figure 4.4, représentent la variation de la déflexion d'une lame de largeur $W = 0.5$ cm au cours du séchage de cinq films de différentes épaisseurs finales h_f (Voir suspension Latex29 dans TAB. 4.1). Les courbes de la figure 4.5, représentent la variation de la déflexion d'une lame de largeur $W = 0.85$ cm au cours du séchage d'une série de cinq films de même épaisseur finale que les expériences

à $W = 0.5$ cm.

Analysons l'allure des courbes variation de la déflexion au cours du temps de séchage :

- Dans toutes les expériences, on voit que la déflexion passe par une valeur maximale. On note ce maximum de déflexion δ_{max} et on lui associe un temps qu'on note t_{max} . De plus, on peut la décomposer suivant trois périodes : la première période est la plus longue des trois. Elle commence au temps marquant le début de l'acquisition. Cette période est caractérisée par une variation de la déflexion quasi nulle correspondant à la position non déformée de la lame. Avec davantage d'évaporation, la lame commence à fléchir. On enregistre tout d'abord une croissance lente et progressive de la déflexion puis en quelques secondes, elle croît rapidement pour atteindre sa valeur maximale. Ce dernier comportement décrit la deuxième période de la courbe. La troisième période est limitée par le maximum de la courbe et s'étend jusqu'à la fin du séchage. Dans cette période, la déflexion décroît rapidement et tend vers une valeur nulle.
- Nous constatons que pour un même rapport d'aspect de la lame, plus le film de la suspension est épais et plus la durée de la première phase et donc le temps du séchage est grand. On retrouve aussi cette tendance en comparant les courbes de la déflexion obtenues pour une lame de largeur $W = 0.5$ cm avec celles obtenues pour une lame de largeur $W = 0.85$ cm pour une même épaisseur h_f .

4.2.1.2 Évolution de la déflexion et formation des fractures au cours du séchage du Latex29

Analysons maintenant plus en détail l'évolution caractéristique de la déflexion δ et la formation des fractures dans le film . On prend comme exemple, l'expérience qui correspond à la lame de largeur $W = 0.5$ cm et une épaisseur finale du film $h_f = 136$ μm . Sur la figure 4.6, on représente l'évolution de la déflexion ainsi que les images de l'évolution de la surface du film à différents instants du séchage de la suspension.

4.4.2 Mesures de la déflexion au cours du séchage

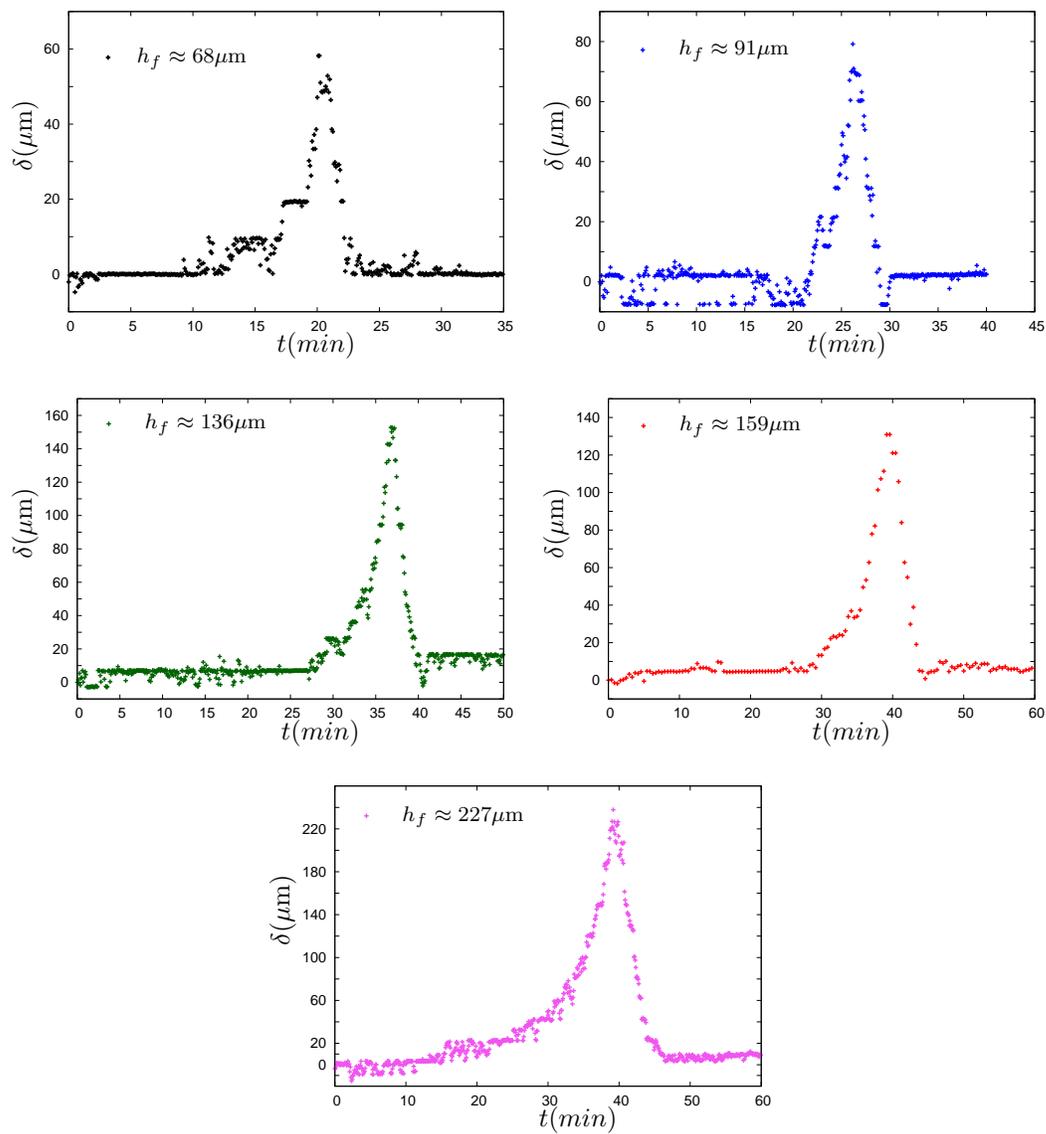


FIG. 4.4 – Variation de la déflexion d'une lame de largeur $W = 0.5$ cm au cours du séchage du Latex29.

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

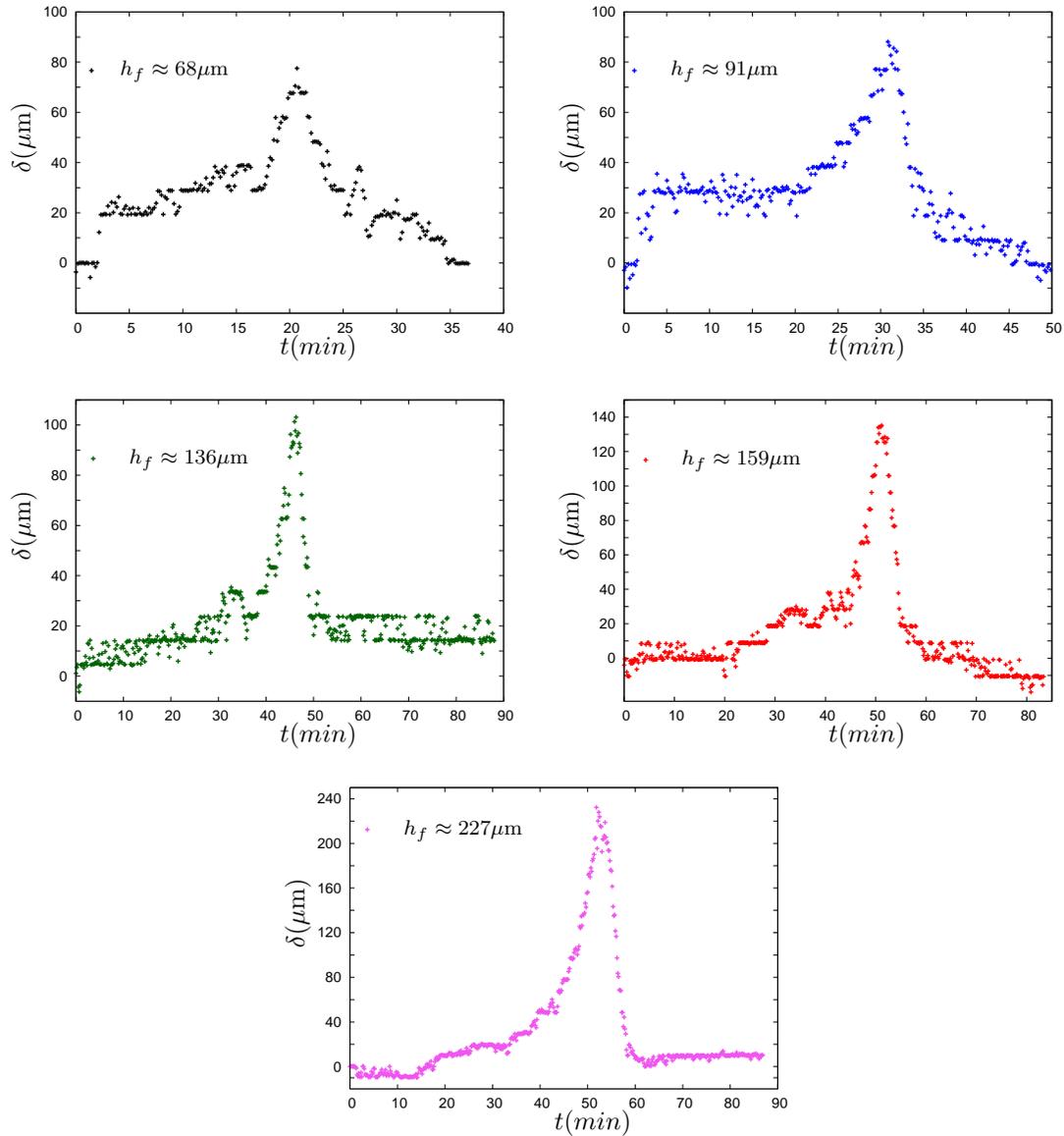


FIG. 4.5 – Variation de la déflexion d’une lame de largeur $W = 0.85$ cm au cours du séchage du Latex29.

4.4.2 Mesures de la déflexion au cours du séchage

Comme déjà introduit dans le paragraphe précédent, le comportement général de la courbe qui traduit la variation de la déflexion dans le temps peut être découpé en trois périodes. La première période est caractérisée par une déflexion quasi nulle (partie A sur la figure 4.6). La deuxième période (partie B sur la figure 4.6), correspond à une augmentation graduelle de la déflexion jusqu'à atteindre une valeur maximale. Dans la troisième période (partie C sur la figure 4.6) qui suit le temps associé au maximum de la courbe, on observe une rapide diminution de la déflexion jusqu'à atteindre une valeur constante qui marque la fin de son évolution.

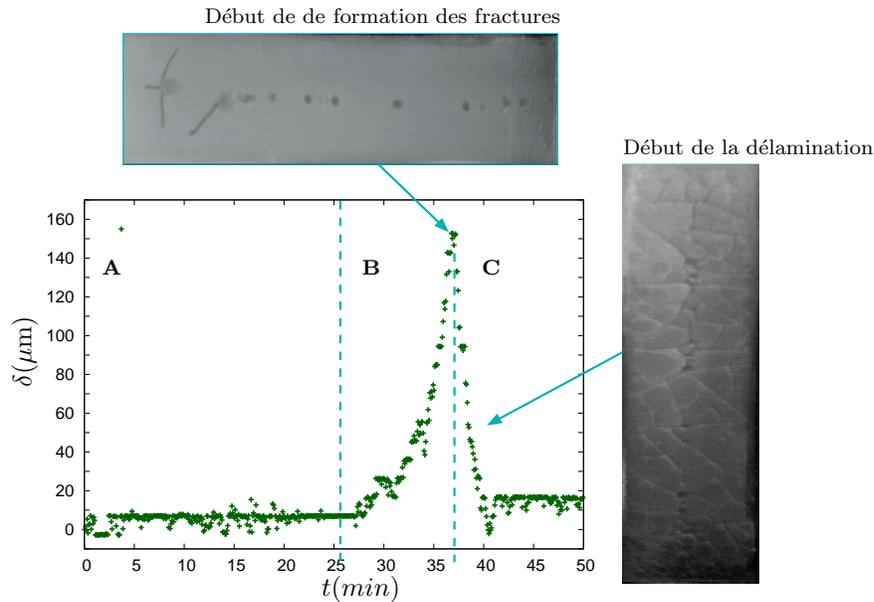


FIG. 4.6 – Corrélation évolution de la déflexion δ et formation des fractures lors du séchage de la suspension Latex29. Résultats obtenues pour une lame de largeur $W = 0.5$ cm et $h_f \approx 136 \mu\text{m}$.

Description de la première période (A) La première période traduit le début du séchage. Elle est comprise dans un intervalle de temps $t \in [0, 27]$ min. Durant cette période, on n'observe pas de grandes variations de la déflexion. Le film est à l'état liquide et les particules colloïdales restent disperser dans le volume de la suspension ne

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

permettant pas de transmettre un effort pouvant être responsable de la déflexion de la lame. Cette période correspond globalement à la période CRP décrite précédemment dans le chapitre 1.

Description de la deuxième période (B) Dans la deuxième période : $t \in [27, 37]$ min, on observe une évolution progressive de la déflexion jusqu'à atteindre une valeur maximale δ_{max} . Au cours de cette période on a le début de formation du solide. Sous l'effet de l'évaporation, le film se consolide et mène à la déformation du réseau des particules colloïdales constituant le film. Cette déformation des particules exprime la rétraction du film qui se voit frustrer par son adhésion sur la lame. Au cours de la consolidation, les contraintes dues à la rétraction frustrée croissent et provoquent progressivement la déflexion de la lame jusqu'à sa valeur maximale δ_{max} . Quand la déflexion δ atteint son maximum ($\delta_{max} = 150 \mu\text{m}$), on observe l'amorçage des premières fissures qui se manifestent tout d'abord près de l'encastrement de la lame et à partir des bulles d'air. On identifie cette valeur de la déflexion δ_{max} comme étant la déflexion associée à la contrainte critique moyenne σ_{max} responsable de l'amorçage et de la propagation des fractures dans le film.

Description de la troisième période (C) Vers $t = 37$ min, on a la fin de la seconde période et le début de la troisième période (C). Cette dernière s'étend jusqu'à la fin du séchage. Elle est marquée par une diminution progressive de la déflexion. Au début de cette phase, les images de la formation du film montrent que les fractures se forment d'une manière successive et envahissent la totalité du film en moins de trois minutes. L'apparition des fractures relâchent partiellement les contraintes qui ne seront transmises qu'à travers les polygones délimités par les fractures. Quand le réseau de fractures s'établit, on observe le début de la délamination des polygones. Dès lors l'interface entre les polygones et le film se réduit progressivement, induisant ainsi la réduction de la transmission des contraintes et par conséquent la chute de la déflexion. Parallèlement à ce phénomène, on observe un changement dans la couleur des polygones qui deviennent blancs. Ce changement de couleur indique la disparition de l'eau des pores. Ainsi, les polygones se vident progressivement de toute l'eau et

leur délamination progresse en provoquant la réduction de leur zone d'adhésion avec le substrat jusqu'à leur décollement total.

4.2.2 Latex40

Les résultats des expériences analysés dans cette partie du chapitre, correspondent aux mesures de la déflexion d'une lame de largeur $W = 0.5$ cm causée par le séchage de la suspension Latex40. Les expériences ont été réalisées hors de l'enceinte climatique à une température ambiante $T=20 \pm 3^\circ\text{C}$ et une hygrométrie $\text{RH}=65 \pm 3\%$. Les courbes dans la figures 4.7, sont données pour cinq épaisseurs du film (voir Latex40 dans TAB. 4.1). Elles représentent la variation de la déflexion de la lame au cours du séchage d'un film de la suspension. On voit que l'allure des courbes est similaire à celles obtenues pour le Latex29.

4.2.2.1 Évolution de la déflexion et formation des fractures au cours du séchage du Latex40 : description générale

Dans le paragraphe précédent, nous avons pu constater que l'évolution de la déflexion de la lame au cours du séchage avait le même comportement indépendamment de l'épaisseur du film. Dans ce paragraphe, on décrit l'évolution de la déflexion ainsi que la formation d'un film solide lors du séchage de la suspension Latex40 en faisant correspondre quelques points remarquables de la courbe déflexion-temps avec les images qui donnent l'état du film à l'instant considéré.

Dans les figures 4.8 à 4.12, sont représentées les courbes d'évolution de la déflexion au cours du séchage ainsi qu'une séquence d'images qui montre l'évolution de la surface libre du film. Ces figures sont associées aux épaisseurs finales données dans TAB. 4.1 pour la Latex40.

Bien que l'allure globale des courbes qui traduisent la variation de la déflexion au cours du séchage soient similaire, il en est moins pour les observations relatives à la formation du film. En effet, pour le cas de séchage du film d'épaisseur $h_f \approx 125 \mu\text{m}$ (FIG. 4.8), on peut voir qu'à un temps avancé du processus du séchage ($t > 33$ min)

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

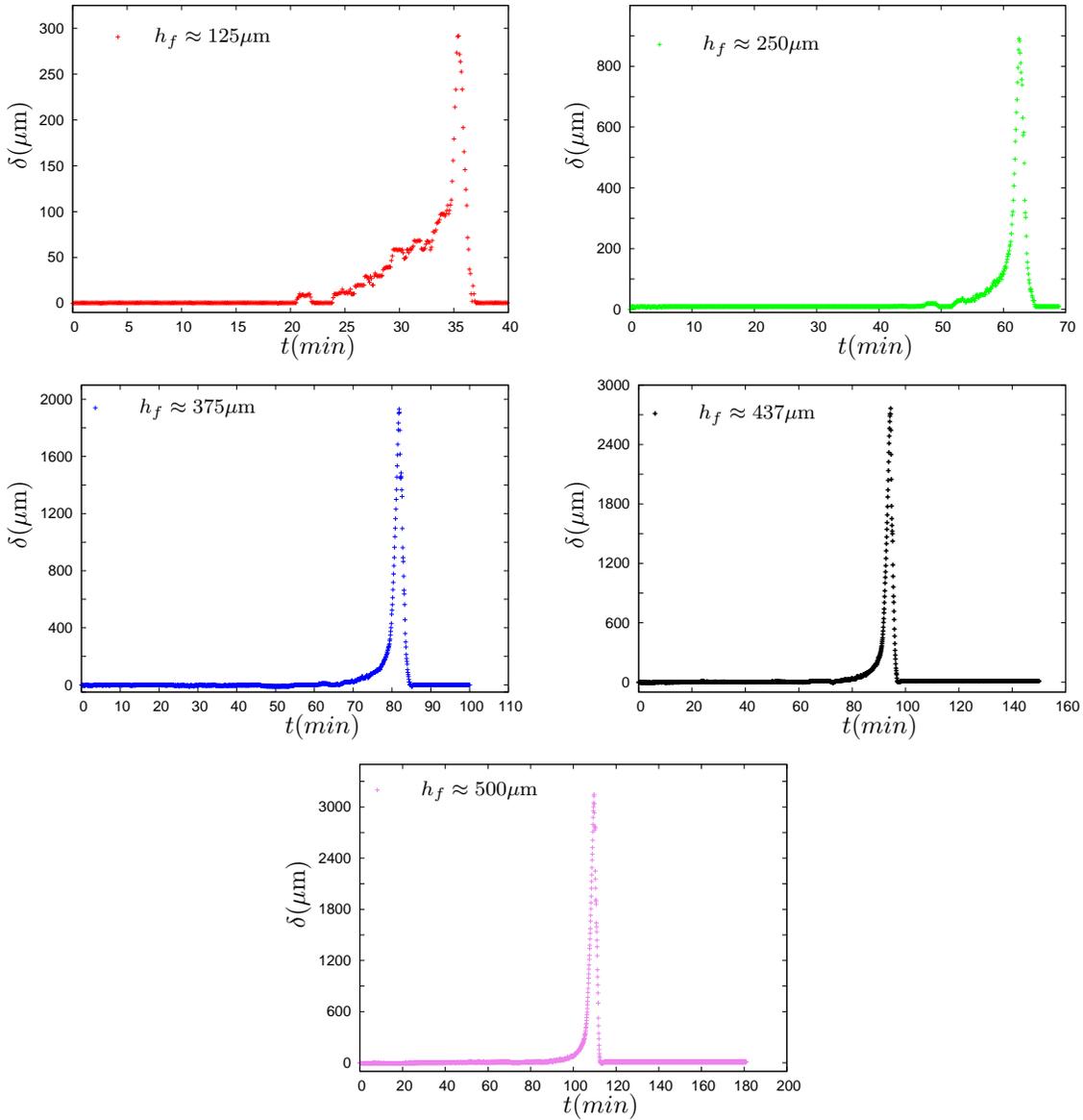


FIG. 4.7 – Variation de la déflexion d’une lame de largeur $W = 0.5$ cm au cours du séchage du Latex40.

4.4.2 Mesures de la déflexion au cours du séchage

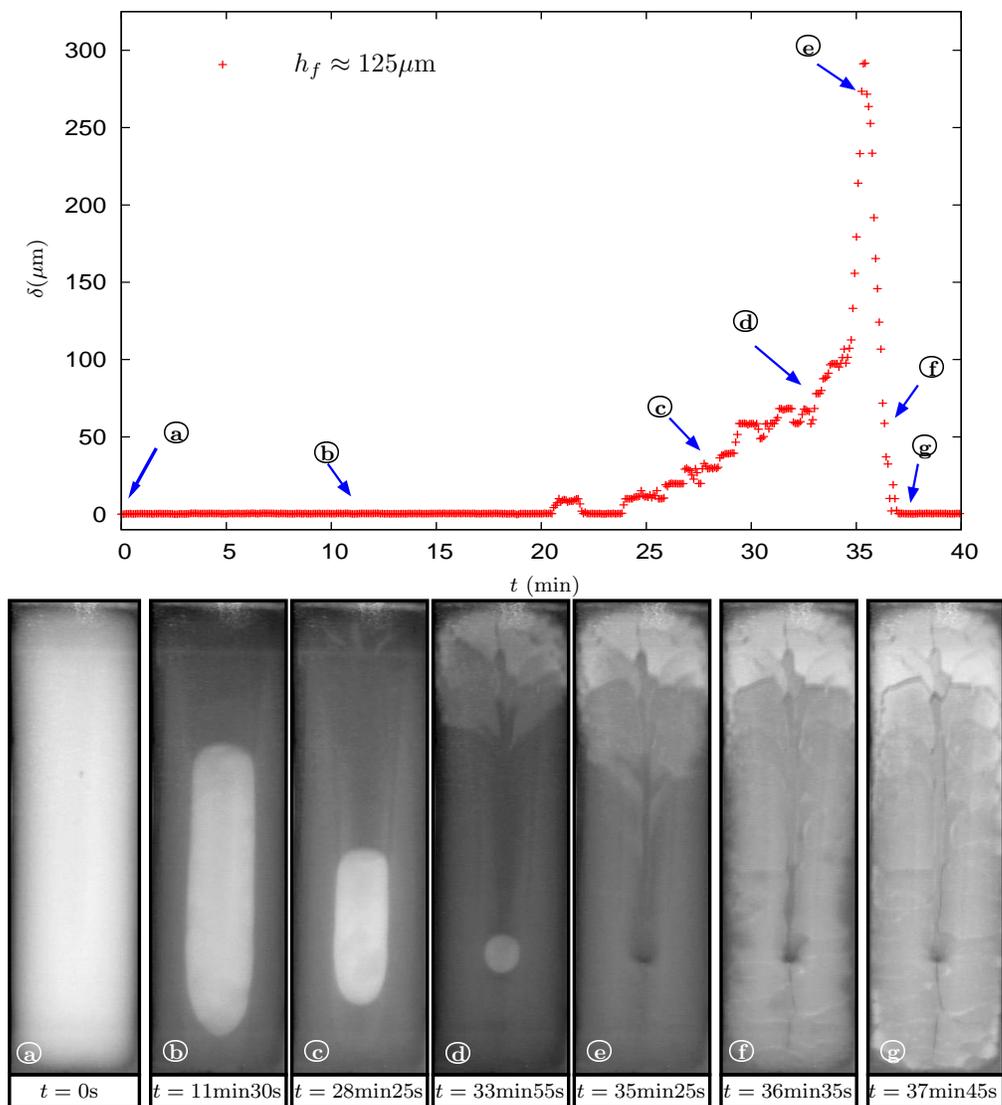


FIG. 4.8 – Corrélation évolution de la déflexion δ et formation des fractures lors du séchage de la suspension Latex40. Résultats obtenues pour une lame de largeur $W = 0.5$ cm et $h_f \approx 125 \mu\text{m}$.

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

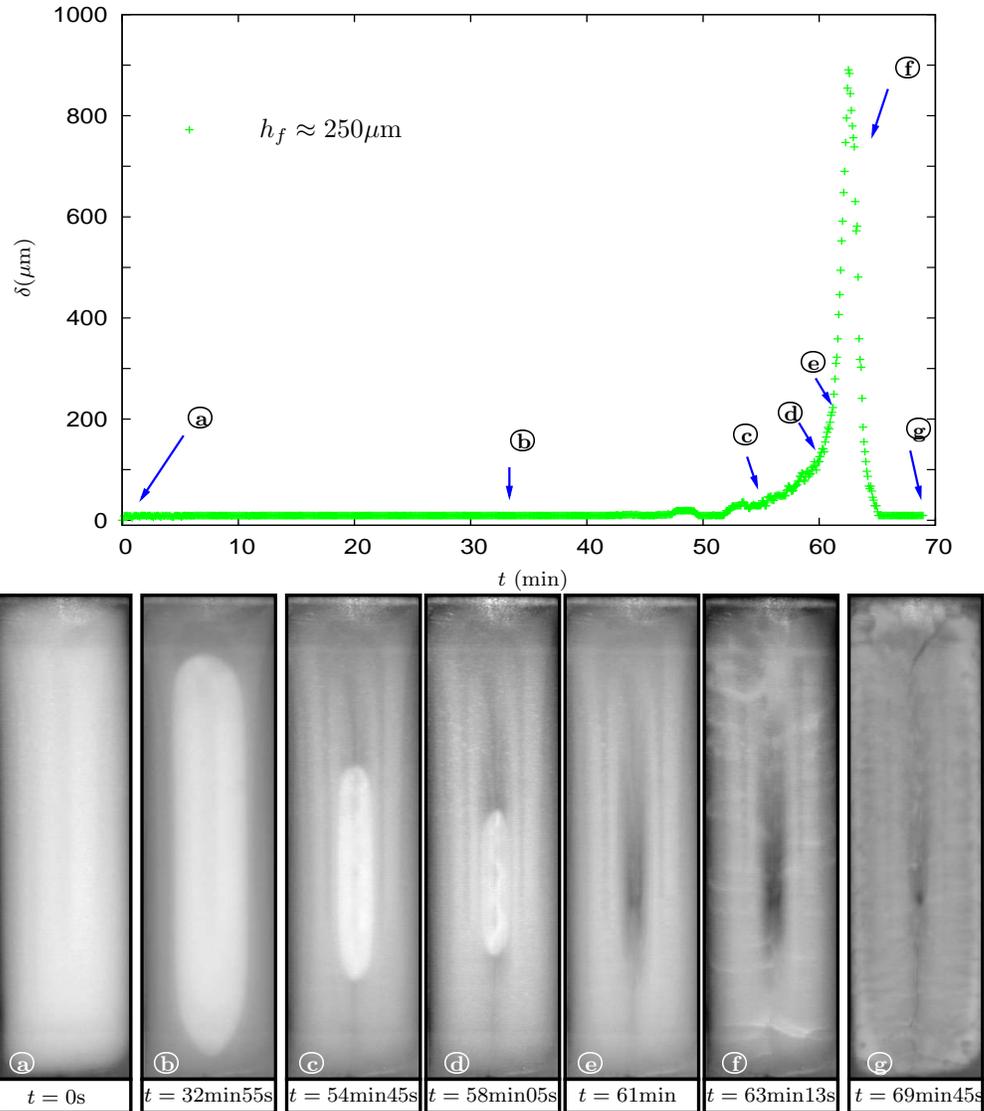


FIG. 4.9 – Corrélation évolution de la déflexion δ et formation des fractures lors du séchage de la suspension Latex40. Résultats obtenues pour une lame de largeur $W = 0.5$ cm et $h_f \approx 250 \mu\text{m}$.

4.4.2 Mesures de la déflexion au cours du séchage

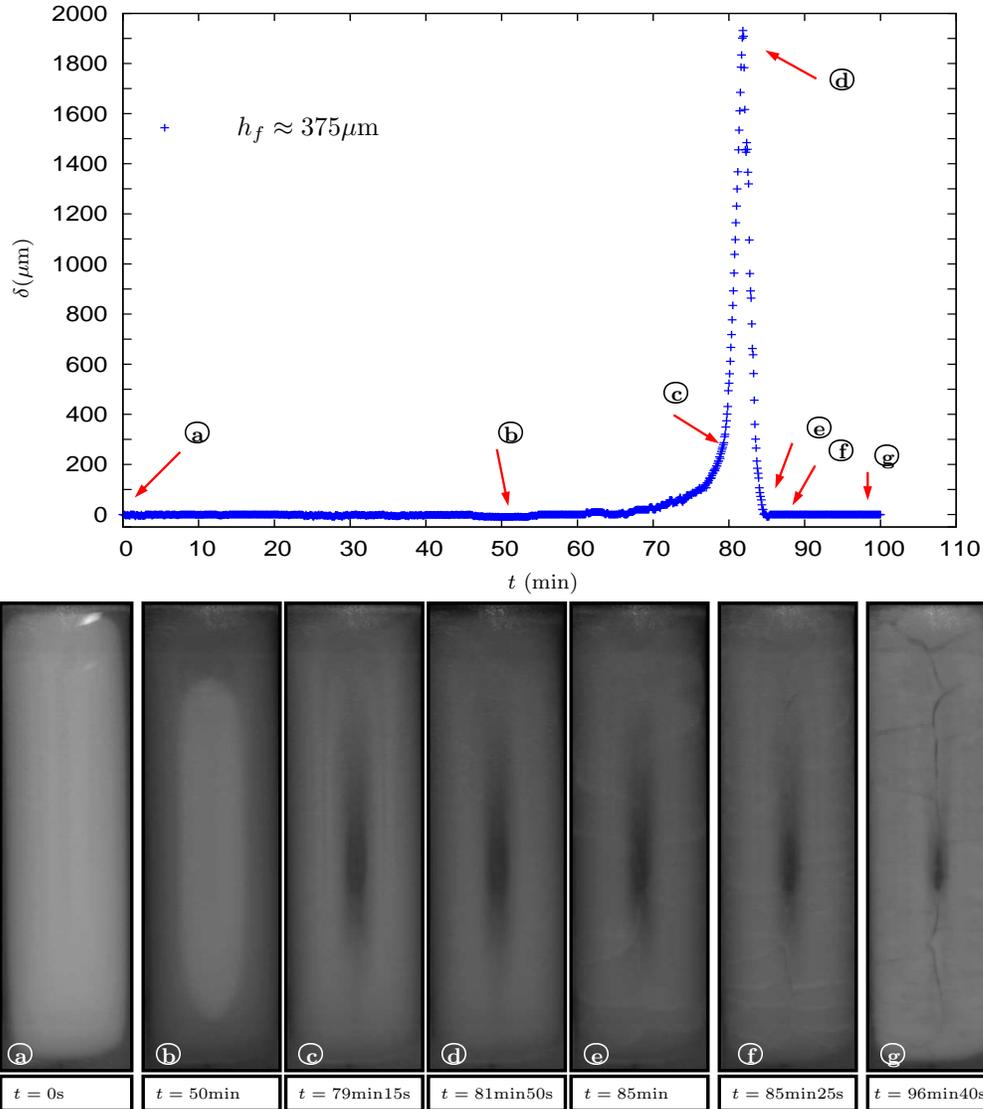


FIG. 4.10 – Corrélation évolution de la déflexion δ et formation des fractures lors du séchage de la suspension Latex40. Résultats obtenues pour une lame de largeur $W = 0.5$ cm et $h_f \approx 375 \mu\text{m}$.

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

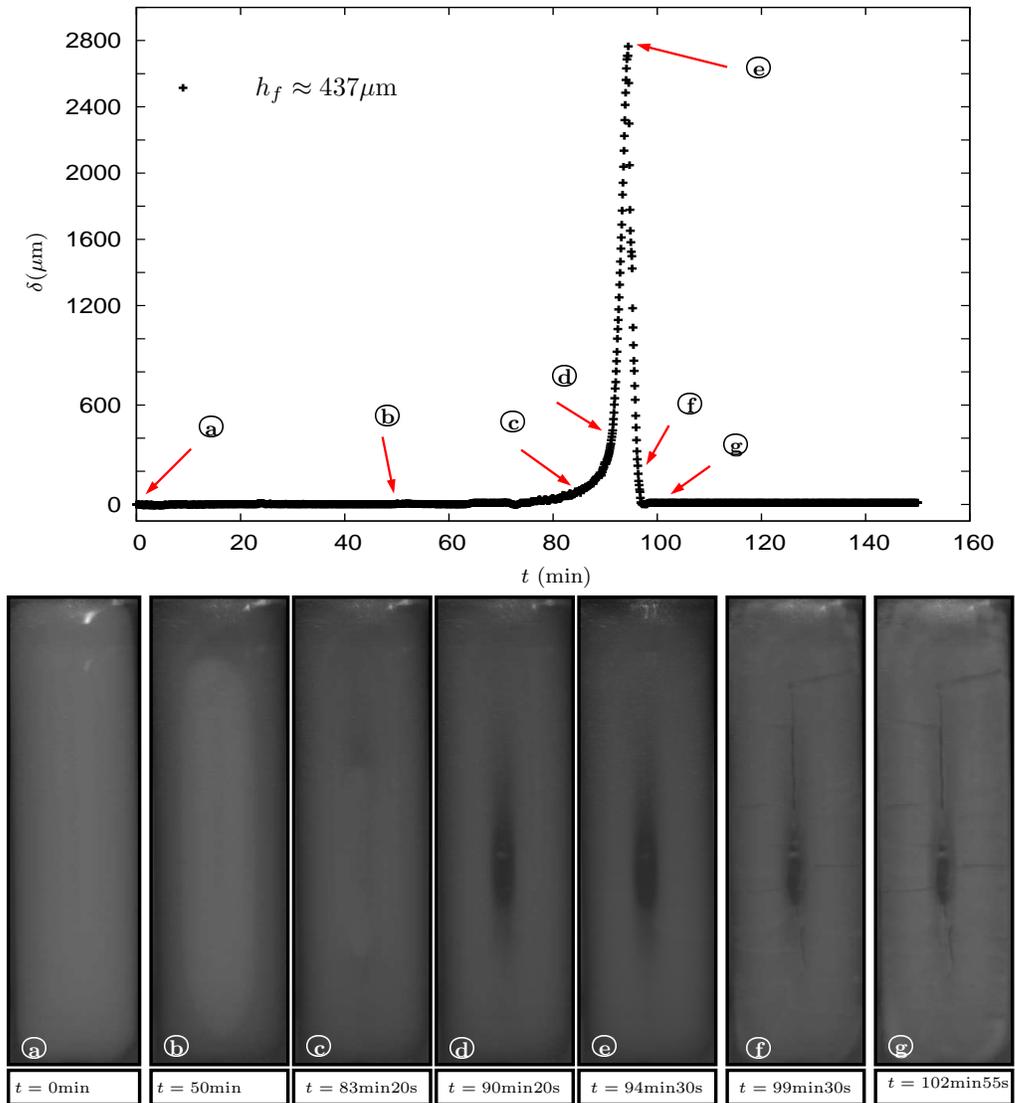


FIG. 4.11 – Corrélation évolution de la déflexion δ et formation des fractures lors du séchage de la suspension Latex40. Résultats obtenues pour une lame de largeur $W = 0.5 \text{ cm}$ et $h_f \approx 437 \mu\text{m}$.

4.4.2 Mesures de la déflexion au cours du séchage

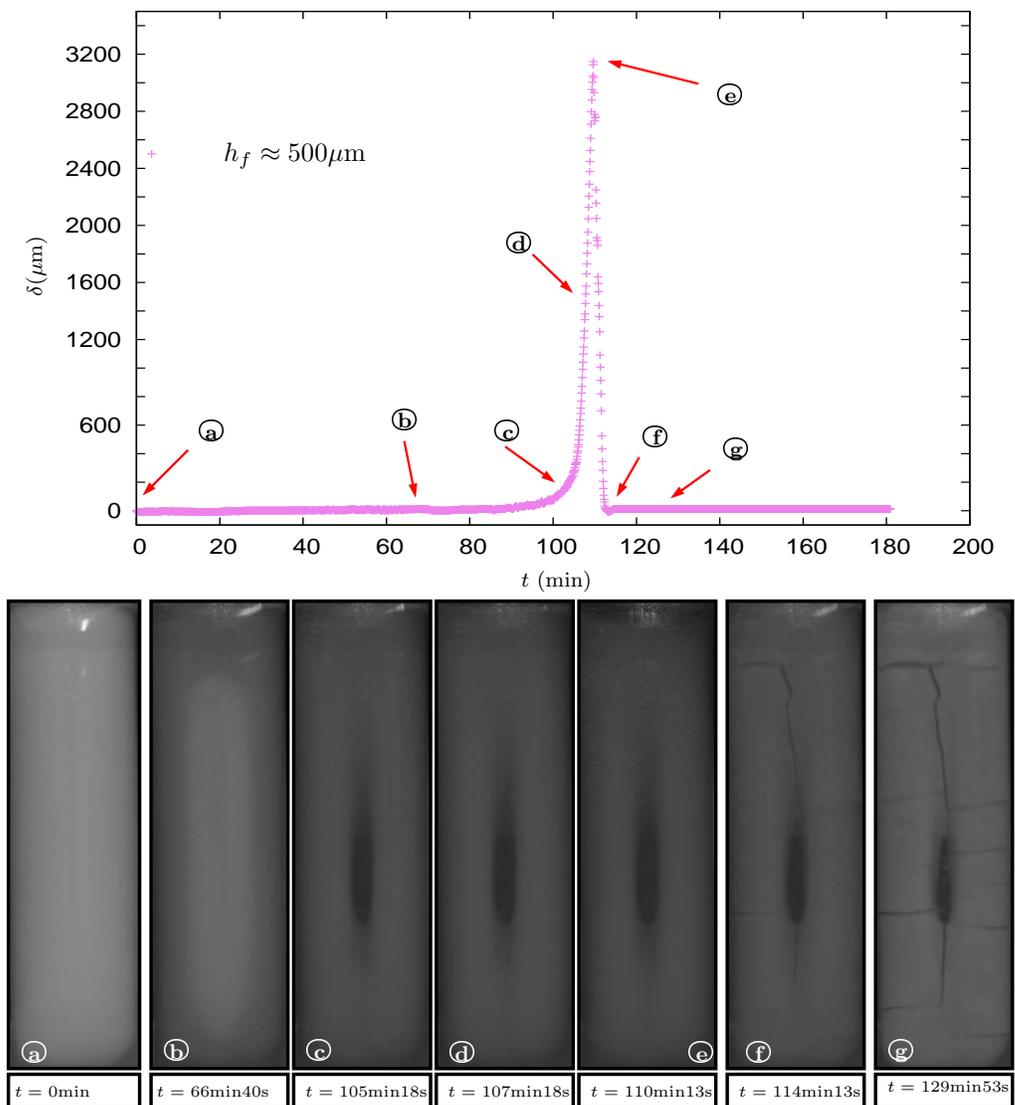


FIG. 4.12 – Corrélation évolution de la déflexion δ et formation des fractures lors du séchage de la suspension Latex40. Résultats obtenues pour une lame de largeur $W = 0.5$ cm et $h_f \approx 500 \mu\text{m}$.

(voir image (d) sur FIG. 4.8) la couche du film présente trois régions distinctes qui coexistent simultanément. Une première région caractérisée par un solide fracturé de couleur blanche. Une seconde région de couleur grise, qui traduit un milieu saturé en eau. Et finalement une région opaque liquide qui comporte la suspension colloïdale.

Pour les expériences relatives aux épaisseurs plus importantes (FIG. 4.9 à FIG. 4.12), les images du film colloïdal qui correspondent aux instants précédents le temps associé au maximum de la déflexion, montrent un comportement légèrement différent. Dans ce cas on voit que la formation du film peut se produire suivant deux phases distinctes. Dans la première phase correspondant au début du séchage, on observe un front qui progresse des bords du film vers son intérieur en séparant une région solidifiée d'une région liquide (Image (b) sur FIG. 4.9). Le début de la deuxième phase marque la présence d'une seule phase dans le film où on constate la disparition de toute la région liquide³ (Image (e) sur FIG. 4.9) puis après quelques instants on voit apparaître des fractures qui envahissent tout le film.

Voyons maintenant plus en détail ce qui se passe dans chacun des cas.

4.2.2.2 Évolution de la déflexion et formation des fractures au cours du séchage du Latex40 : cas $h_f \approx 125\mu\text{m}$

Établissons maintenant le lien entre les mesures de la déflexion (courbes déflexion-temps) et les images correspondant à l'évolution du film lors du séchage de la suspension Latex40 pour l'expérience relative à $h_f \approx 125\mu\text{m}$ (FIG. 4.8) :

- Dans la première phase de la courbe déflexion-temps : $t \in [0, 20]$ min, on n'enregistre aucune variation de la déflexion. Parallèlement à ces mesures, les images de l'évolution de la surface libre du film, montrent l'apparition de deux régions caractérisées par une différence dans leur couleur. À l'instant initiale $t = 0$ min (Image (a) FIG. 4.8) pris à quelques secondes de l'instant du dépôt du volume de la suspension sur la lame, le film est de couleur blanche opaque. Cette couleur

³Autrement dit, à cette instant précis on suppose que le film est constitué seulement par un solide poreux.

4.4.2 Mesures de la déflexion au cours du séchage

caractéristique, indique l'état liquide de la suspension. Au fil du temps, on voit la formation d'un front près des bords qui encercle la région blanchâtre et laisse derrière lui une région de couleur grise caractérisant la formation d'un solide poreux saturé. C'est principalement dans cette dernière région que les contraintes de rétraction se développent et entraînent progressivement la déflexion de la lame. La nullité de la valeur de la déflexion dans cette première période, s'explique par le fait que l'intensité des contraintes ou/et leur distribution dans la région consolidée ne soient pas assez conséquentes pour provoquer une déflexion visible.

- Aux environs de l'instant $t = 24$ min, on enregistre une variation de la déflexion marquant ainsi le début de la deuxième phase. Dans un intervalle de temps compris entre $t = 24$ min et $t = 35$ min, la déflexion croît d'une manière lente et progressive. D'un autre côté les images de la surface du film, montrent la réduction de la région fluide et un début de fracturation et délamination du film à partir du bord libre de la lame.
- Aux instants $t \in]35, 36[$ min, la phase fluide disparaît rapidement en laissant apparaître une petite cavité ou "trou" qui est dû au flux diffusif (cf. §1.1.4.2). Aux mêmes instants, on enregistre un rapide accroissement de la déflexion pour atteindre son maximum à environ $t = 35$ min 30 s. Cet instant marque la fin de cette deuxième phase et le début de la troisième phase.
- Dans la troisième phase : $t > 35$ min 30 s, les images **(f)** et **(g)** montrent l'envahissement des fractures et la délamination de la totalité du film. Ainsi, les contraintes dans le film responsables de la déflexion de la lame ne sont plus transmises à travers l'interface film-lame et la lame retrouve sa position initiale.

4.2.2.3 Évolution de la déflexion et formation des fractures au cours du séchage du Latex40 : cas $h_f \geq 250 \mu\text{m}$

Pour le cas des films qui présentent une épaisseur $h_f \geq 250 \mu\text{m}$, la formation du film est légèrement différente. Nous appuyons nos explications en guise d'exemple, sur l'analyse des résultats obtenus pour $h_f \approx 250 \mu\text{m}$ donnés dans la figure 4.8 :

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

- Dans la première phase de la courbe déflexion-temps : $t \in [0, 52]$ min, la déflexion est nulle. Nous constatons le même phénomène observé dans le cas du film d'épaisseur $h_f \approx 125 \mu\text{m}$. Aux premiers instants de cette période, on observe la formation d'un front séparant deux régions qu'on distingue par leur couleur : une région grise qui traduit une matrice solide poreuse saturée en eau et qui s'étend des bords du film jusqu'au front. La seconde région caractérisée par la suspension colloïdale à l'état liquide, occupe le centre du film et est entourée par un front qui la sépare du poreux. Avec plus d'évaporation, les deux régions continuent à évoluer dans le film. On observe la croissance de la région solide en même temps que la région liquide rétrécit.
- Aux environs de $t = 52$ min quand la région solidifiée gagne 85% du volume totale du film, on enregistre les premières variations de la déflexion. Cette instant marque le début de la seconde phase de la courbe et s'étend approximativement jusqu'à un temps $t = 62$ min 30 s. Au début de cette phase et pendant environ huit minutes, l'évolution de la déflexion se fait suivant un régime relativement lent. D'un autre côté, les images 4.9.c à 4.9.e montrent l'évolution de la région liquide et solide dans le film à différents instants appartenant à cette période.
- L'instant qui marque la disparition de la phase liquide et la subsistance de la seule phase solide dans le film ($58 \text{ min } 30 \text{ s} < t < 62 \text{ min } 30 \text{ s}$) coïncide avec l'instant pour lequel on enregistre une rapide augmentation de la déflexion qui évolue vers sa valeur maximale. Contrairement à ce qu'on a pu voir dans le cas précédents ($h_f \approx 125 \mu\text{m}$) où aux instants qui précèdent la déflexion maximale δ_{max} le film présente trois régions distinctes : solide fracturé, solide non fracturé et suspension à l'état liquide, ici le film exhibe seulement une région caractérisée par un solide non fracturé.
- Quand la déflexion atteint son maximum vers l'instant $t = 62$ min 30 s, les premières fractures apparaissent puis se propagent dans le film. Suite à la propagation des fractures, le phénomène de la délamination prend place sous l'effet de la rétraction du film engendrée par l'évaporation. Cette succession d'évènements,

conduit à la relaxation puis à la diminution de la zone d'adhésion du film causant ainsi la descente de la lame.

4.3 Courbes de variation de la précontrainte dans les films

4.3.1 Modélisation

Supposons maintenant que le film est homogène, isotrope et peut de plus être considéré comme étant poroélastique (cf. §1.2.1). Posons $\sigma_0 = -\alpha p$ la précontrainte associée à la dépression dans les pores. Dans ces conditions, nous avons vérifié par des calculs éléments finis tridimensionnels (cf. annexe A) que la déflexion de la lame est reliée à la précontrainte moyenne par la formule suivante :

$$\delta = \frac{3(1 - 2\nu_f)\sigma_0 h_f L^2 (1 + h_f/h_s)}{E_s h_s^2} , \quad (4.2)$$

indépendamment de la valeur de W sous réserve que l'épaisseur du film ne soit pas trop importante. La valeur critique maximale du ratio $\frac{E_f h_f}{E_s h_s}$ garantissant une erreur $< 10\%$ entre cette formule et les résultats numériques est donnée par la figure (A.5) de l'annexe A. Nous avons vérifié qu'en pratique nos films ayant une rigidité inférieure à $E_f < 1$ GPa (cf. chapitre 3) et une épaisseur ne dépassant pas $500 \mu\text{m}$, cette condition est vérifiée. Nous allons donc appliquer la formule (4.2) pour obtenir à partir de nos courbes de déflexion, l'évolution des précontraintes moyennes au cours du temps dans le but de les confronter à un modèle poroélastique.

4.3.2 Prédiction de la poroélasticité

Nous avons vu dans la section §1.2.2.4, que sous une pression constante sur la surface film/air, la solution (1.26) atteint une valeur indépendante constante au bout d'un temps $\tau = \frac{h_f^2}{D_{por}}$. Pour estimer ce temps caractéristique τ dans les expériences

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

réalisées sur le Latex29 et Latex40 nous avons besoin d'estimer tout d'abord la valeur de la diffusivité D_{por} du milieu poreux. On l'obtient par son expression (1.22). Pour cela on considère que :

1. La viscosité η_e de l'eau à $T \approx 20$ °C est $\eta_e = 10^{-3}$ Pa.s.
2. La perméabilité du milieu est donnée par la relation (1.12) de Carman-Kozeny dans le cas d'un empilement de sphères, avec $\phi_f \approx 0.64$ et le rayon des particules R_p donnés pour les suspensions Latex29 et Latex40 respectivement par $R_p = 48.5$ nm et $R_p = 50$ nm (cf. TAB. 2.1 et TAB. 2.2). Ce qui donne $k \approx 0.6 \times 10^{-17}$ m² pour les films de Latex29 et Latex40.
3. La grandeur S donnée par l'expression (1.20) regroupe les caractéristiques élastiques du milieu poreux. Ce milieu est constitué d'un fluide de rigidité $K_f \sim 2.2$ GPa et d'un solide ayant une rigidité $E_f \sim 1$ GPa qu'on a estimé par indentation en fin de séchage des films (cf. chapitre 3). On peut raisonnablement en déduire que $S \sim 10^{-9}$ Pa⁻¹ en fin de séchage et donc comme le film se rigidifie au cours du temps que $S > 10^{-9}$ Pa⁻¹ lors de la consolidation.

On obtient ainsi une diffusivité $D_{por} \approx 6 \times 10^{-7}$ m².s⁻¹. Le temps caractéristique $\tau = \frac{h_f^2}{D_{por}}$ est donné dans le TAB. 4.2 pour les différentes épaisseurs des films considérées en §4.1.2.3.

Latex29					
Épaisseur h_f (μm)	68	91	136	159	227
τ ($\times 10^{-3}$ s)	8	14	31	42	86
Latex40					
Épaisseur h_f (μm)	125	250	375	437	500
τ ($\times 10^{-3}$ s)	—	100	230	320	417

TAB. 4.2 – Valeurs du temps caractéristique de diffusion τ dans les films de Latex29 et de Latex40.

4.4.3 Courbes de variation de la précontrainte dans les films

Nous allons maintenant comparer ces valeurs aux courbes expérimentales de l'évolution de la précontrainte au cours du temps.

4.3.3 Précontrainte dans le Latex29

4.3.3.1 Évolution de la précontrainte par rapport au temps

Les courbes dans la FIG. 4.13 et la FIG. 4.14 représentent la variation de la précontrainte σ_0 pour différentes épaisseurs et pour les deux largeurs de la lame $W = 0.5$ cm et $W = 0.85$ cm. Elles sont obtenues par la conversion de la déflexion en précontrainte à l'aide de la formule (4.2). Ces courbes ne peuvent avoir un sens que si les hypothèses liées à la formule (4.2) sont vérifiées donc avant l'apparition des fractures et quand le film forme un solide homogène, i.e après la phase liquide. On fera l'hypothèse que cela se situe dans la période de montée nette de la courbe, attribuant sa partie saccadée au changement de phase. Les encarts dans les FIG. 4.13 et la FIG. 4.14 représentent ces périodes.

4.3.3.2 Variation du temps de montée t_a par rapport à l'épaisseur du film

Nous allons maintenant introduire un temps t_a qui caractérise la période de variation des contraintes comme étant la phase de montée nette isolée précédemment sur les FIG. 4.13 et la FIG. 4.14. Sa valeur est donnée dans le TAB. 4.3 en fonction de l'épaisseur du film h_f .

Latex29					
h_f (μm)	68	91	136	159	227
$W = 0.5$ cm : t_a	1 min 6 s	1 min 45 s	2 min 50 s min	4 min 10 s	4 min 15 s
$W = 0.85$ cm : t_a	3 min 10 s	7 min	8 min	6 min 15 s	8 min 45 s

TAB. 4.3 – Estimation du temps de montée t_a pour le séchage du Latex29.

Il est donc pertinent de confronter ces valeurs (TAB. 4.3) aux valeurs du temps $\tau = \frac{h_f^2}{D_{por}}$ de diffusion dans le milieu poreux (TAB. 4.2). La comparaison de ces deux temps

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

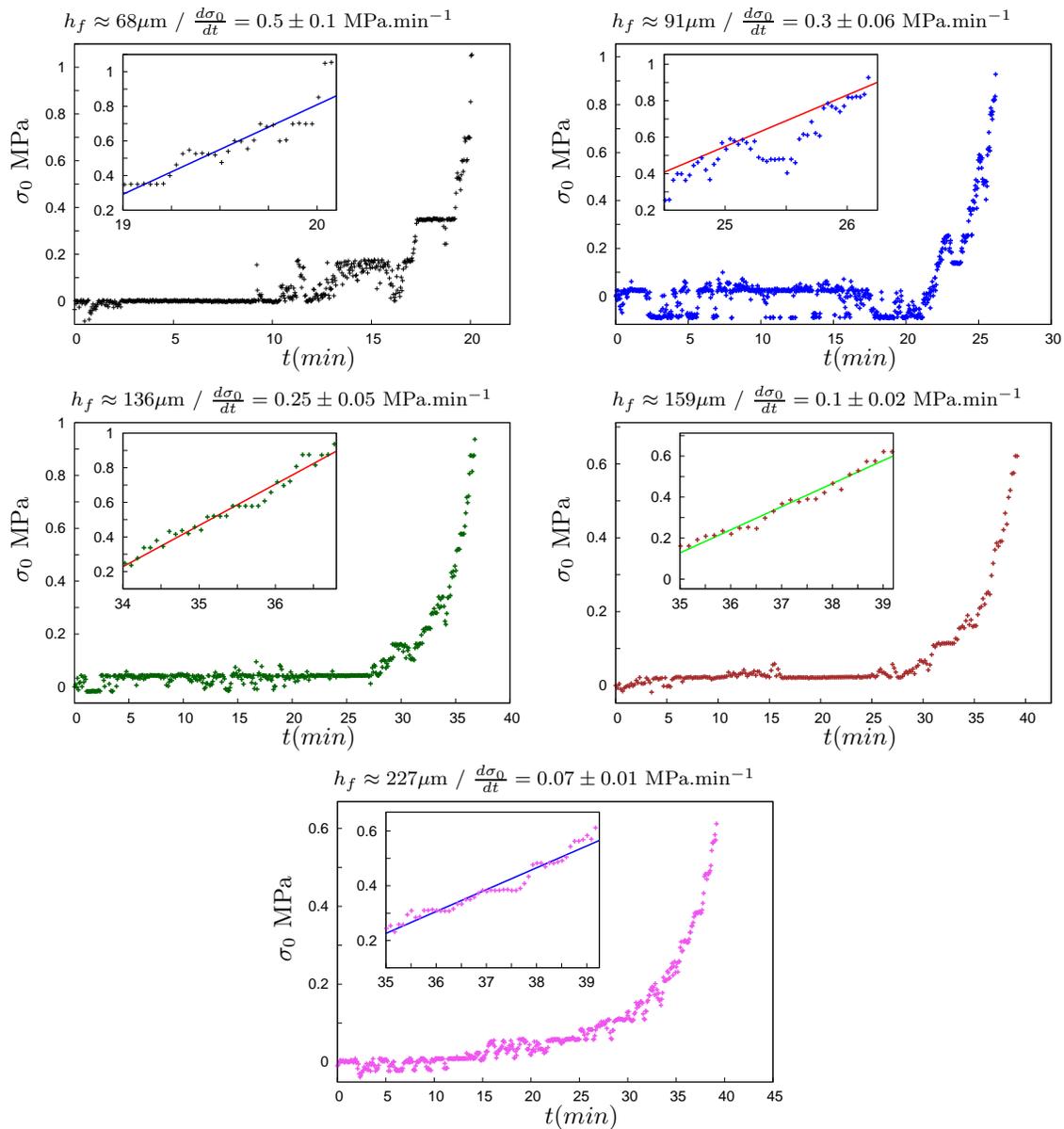


FIG. 4.13 – Variation de la précontrainte au cours du séchage du Latex29 sur une lame de $W = 0.5 \text{ cm}$.

4.4.3 Courbes de variation de la précontrainte dans les films

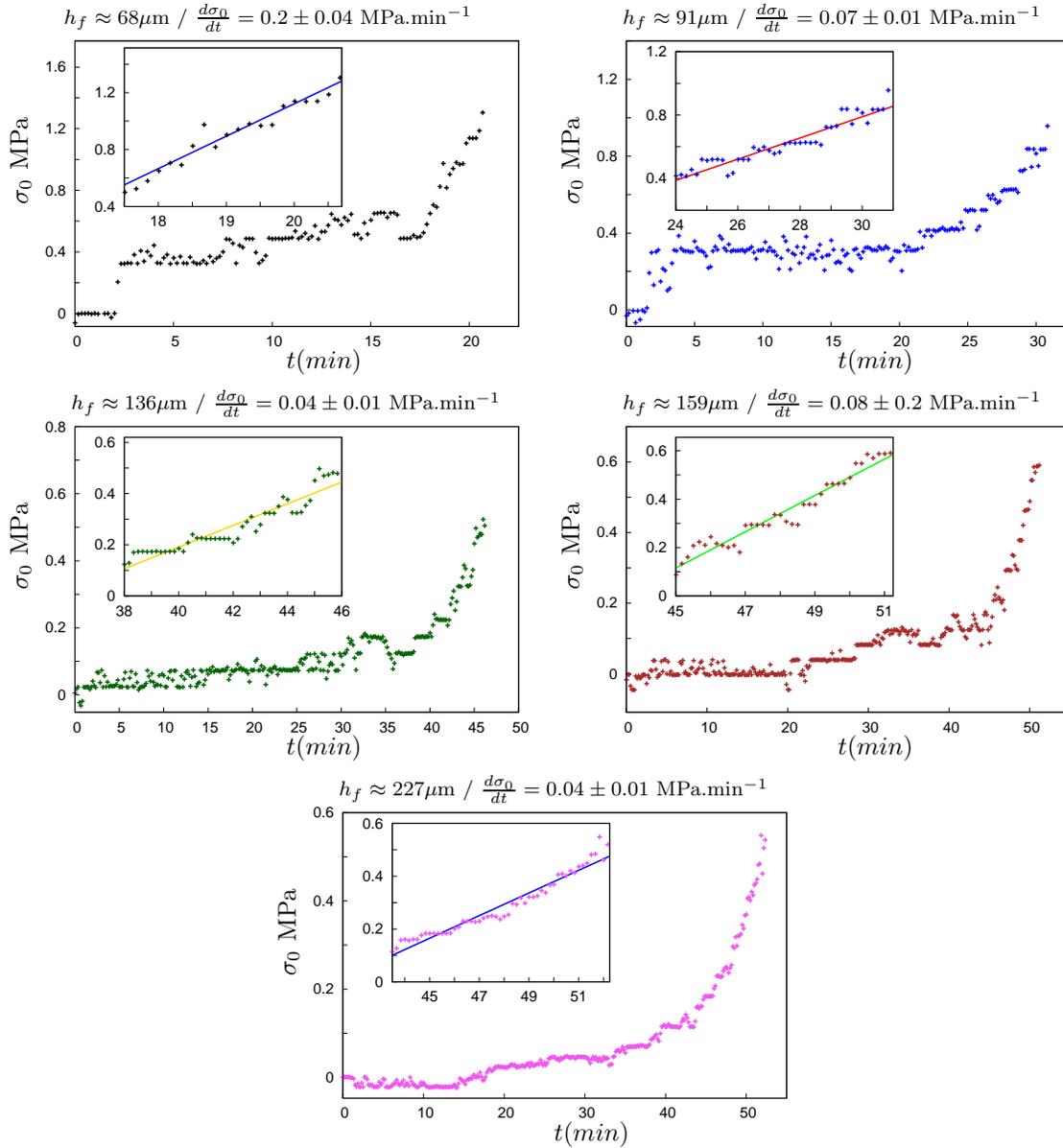


FIG. 4.14 – Variation de la précontrainte au cours du séchage du Latex29 sur une lame de $W = 0.85 \text{ cm}$.

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

caractéristiques nous mène à constater un grand écart entre l'échelle temporelle donnée par le temps t_a caractérisant la phase de montée nette de la courbe d'évolution de la précontrainte et l'échelle temporelle de diffusion de l'eau dans le film donnée par le temps τ . Ce résultat implique que la phase de montée ne peut correspondre à la phase transitoire de l'évolution de la pression dans le poreux en considérant une condition limite de pression constante à l'interface film/air (équation (1.26)).

4.3.3.3 Variation du taux de précontraintes en fonction de l'épaisseur du film

Dans l'idée de tester le modèle poroélastique avec la condition limite en flux imposé constant à l'interface film/air (cf. §1.2.2.5, équation (1.30)) qui donne une évolution linéaire en temps de la contrainte moyenne, nous allons maintenant estimer par une interpolation linéaire sur les points de mesure des encarts des figures 4.13 et 4.14, l'évolution de la pente moyenne en fonction de l'épaisseur du film h_f . Elle est donnée dans la figure FIG. 4.15 pour $W = 0.5$ cm et $W = 0.85$ cm. Les barres d'erreur correspondent à une erreur de 50%, estimée en additionnant l'erreur de reproductibilité de 30% et une erreur de 20% due à l'interpolation linéaire.

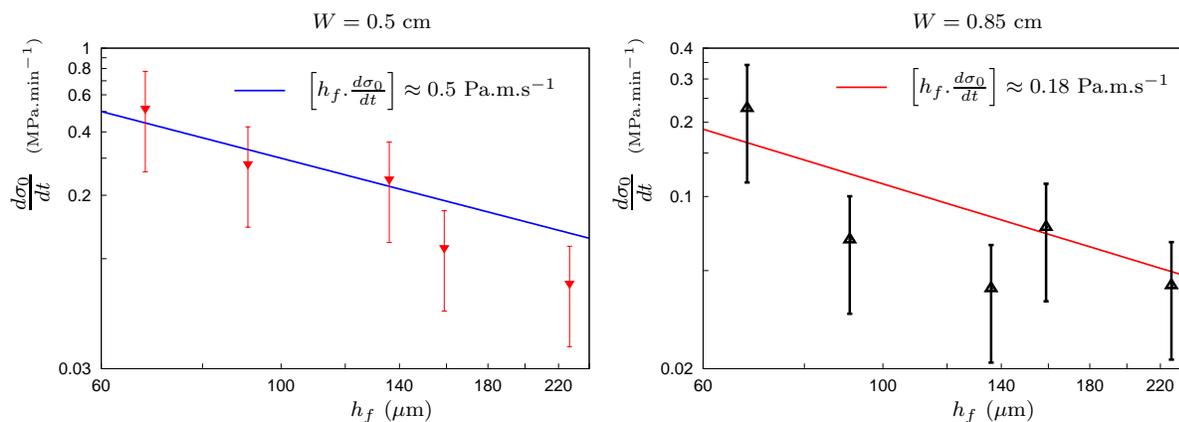


FIG. 4.15 – Variation de la pente $\frac{d\sigma_0}{dt}$ en fonction de l'épaisseur du film de Latex29 pour $W = 0.5$ cm et $W = 0.85$ cm.

4.4.3 Courbes de variation de la précontrainte dans les films

On constate que les courbes en trait plein dans la figure 4.15, obtenues en cherchant la meilleure interpolation entre les points de mesures et une dépendance en $\frac{1}{h_f}$, passe raisonnablement bien entre les points expérimentaux. Or pour le modèle poroélastique avec la condition limite de flux constant, en se servant de l'expression (1.30) de la pression et du fait que $\sigma_0 = \alpha \langle p \rangle$, on obtient :

$$\frac{d\sigma_0}{dt} = \frac{\alpha \dot{E}}{Sh_f} \quad , \quad (4.3)$$

on a donc que $\frac{d\sigma_0}{dt}$ est inversement proportionnel à l'épaisseur h_f . On en déduit ainsi $\frac{\alpha \dot{E}}{S} \approx 0.5 \text{ Pa.m.s}^{-1}$ pour $W = 0.5 \text{ cm}$ et $\frac{\alpha \dot{E}}{S} \approx 0.18 \text{ Pa.m.s}^{-1}$. Par conséquent en considérant la valeur de la vitesse d'évaporation $\dot{E} \approx 7 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ (cf. chapitre 2), on obtient $\frac{S}{\alpha} \approx 1.5 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ pour $W = 0.5 \text{ cm}$ et $4 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ pour $W = 0.85 \text{ cm}$ soit respectivement les encadrements suivants :

$$0.6 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} < S < 1.5 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \text{ et } 1.5 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} < S < 4 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$$

car $1 - \phi_f < \alpha < 1$ [86].

Cette valeur n'est pas en contradiction avec la plus petite valeur déduite des mesures d'indentation sur le module de Young en fin de séchage. Néanmoins pour vraiment conclure, il faudrait faire des mesures d'indentation au cours du séchage. C'est une tâche difficile que nous n'avons pas pu réaliser par manque de temps et de suspensions, mais qu'il serait bien de tenter à l'avenir.

4.3.4 Précontrainte dans le Latex40

4.3.4.1 Évolution de la précontrainte par rapport au temps

Les courbes dans la FIG. 4.16 représentent la variation de la précontrainte σ_0 au cours du séchage des films de Latex40 de différentes épaisseurs. Pour satisfaire l'hypothèse liée à la formule (4.2) selon laquelle le film est homogène, nous considérons comme dans de séchage du Latex29 les courbes $\sigma_0(t)$ dans la période qui précède l'ap-

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

partition des fractures i.e avant la précontrainte $\sigma_{0_{max}}$ et nous écartons les courbes pour $h_f = 125 \mu\text{m}$ qui ne présentent pas de phase homogène (cf. §4.2.2.2).

Contrairement au séchage du Latex29, nous avons vu que le séchage du Latex40 est dominé par un séchage latéral. Dans ces expériences nous avons pu constater qu'il existe un instant à partir duquel le film devient constitué d'une seule phase solidifiée (cf. 4.2.2.3). Cet instant et l'instant associé à la précontrainte maximale $\sigma_{0_{max}}$ permettent de déterminer une période dans laquelle le film est homogène. Cette période est donnée dans les encarts de la FIG. 4.16.

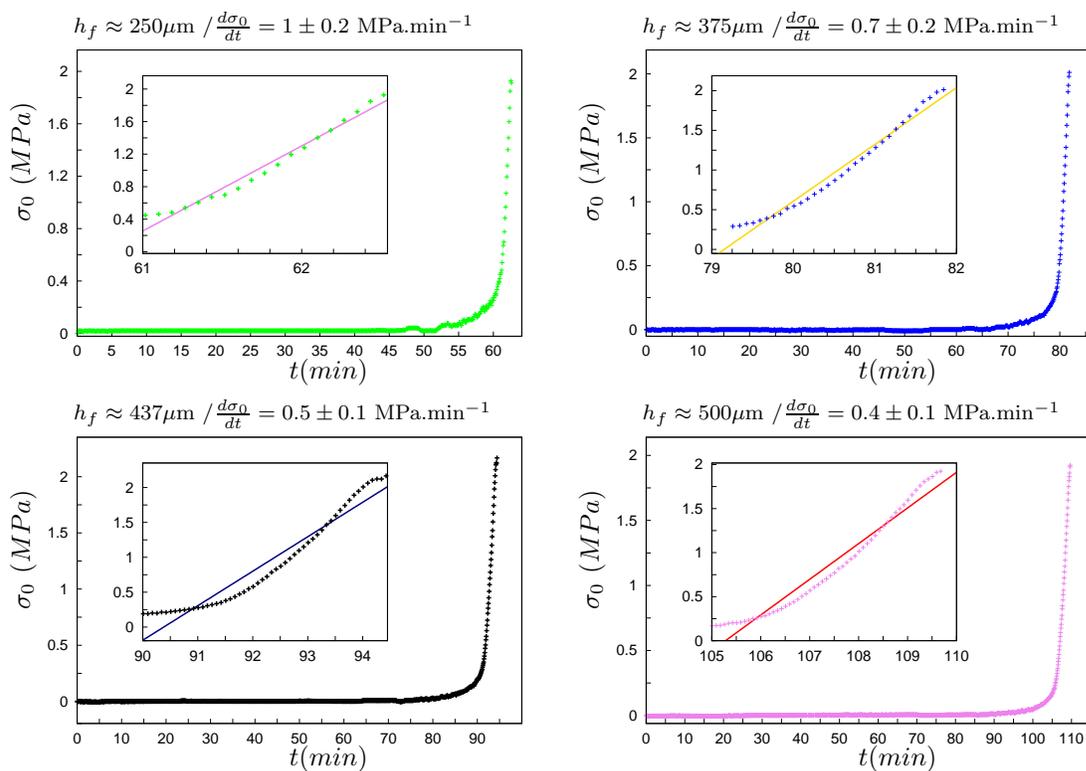


FIG. 4.16 – Variation de la précontrainte au cours du séchage du Latex40 sur une lame de $W = 0.5 \text{ cm}$.

4.4.3 Courbes de variation de la précontrainte dans les films

4.3.4.2 Variation du temps de montée t_a par rapport à l'épaisseur du film

Comme dans le cas du séchage du Latex29, on définit le temps t_a dans les courbes $\sigma_0(t)$ du Latex40 (encarts de la FIG. 4.16) comme étant la période de montée nette de la courbe d'évolution. Nous avons estimé ce temps t_a pour les différentes épaisseurs h_f du film. Sa valeur est donnée dans le TAB. 4.4.

Latex40					
h_f (μm)	125	250	375	437	500
t_a	—	1 min 30 s	2 min 40 s	4 min 30 s	4 min 50 s

TAB. 4.4 – Estimation du temps de montée t_a pour le séchage du Latex40.

La comparaison entre le temps t_a donné dans le TAB. 4.4 et le temps $\tau = \frac{h_f^2}{D_{por}}$ de diffusion dans le milieu poreux (TAB. 4.2) nous a conduit à constater la grande disparité existante entre la période t_a et l'échelle temporelle de diffusion de l'eau dans le film. Par conséquent là aussi, la phase de montée ne peut correspondre à la phase transitoire de l'évolution de la pression dans le poreux donnée par l'équation (1.26) où une condition limite de pression constante à l'interface film/air est considérée.

4.3.4.3 Variation du taux de précontraintes en fonction de l'épaisseur du film

Nous exposons maintenant les tests du modèle poroélastique avec la condition limite en flux imposé constant à l'interface film/air (cf. §1.2.2.5, équation (1.30)). Comme dans le cas du Latex29, nous avons effectué dans le cas du Latex40 une interpolation linéaire sur les points de mesure des encarts de la FIG. 4.16 afin d'estimer l'évolution de la pente moyenne en fonction de l'épaisseur du film h_f . Le résultat obtenu est donné dans la figure 4.17.

Là aussi comme dans le cas de la suspension Latex29, on constate que la courbe dans la figure 4.17 obtenue en cherchant la meilleure interpolation entre les points de mesures et une dépendance en $\frac{1}{h_f}$ reproduit de façon raisonnable la dépendance de la pente expérimentale $\frac{d\sigma_0}{dt}$ par rapport à l'épaisseur h_f du film. En utilisant l'équivalence

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

(4.3), on en déduit $\frac{\alpha \dot{E}}{S} \approx 4 \text{ Pa.m.s}^{-1}$. Par conséquent, en considérant la valeur de la vitesse d'évaporation $\dot{E} \approx 7 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ (cf. chapitre 2), on obtient $\frac{S}{\alpha} \approx 0.18 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ soit

$$0.7 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} < S < 1.8 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \text{ pour } \phi_p < \alpha < 1.$$

Ainsi, ces valeurs probables de S ne sont pas en contradiction avec la plus petite valeur déduite des mesures d'indentation sur le module de Young en fin de séchage. Nous maintenant la même remarque faite sur les résultats précédents à savoir, pour donner de la consistance à ces résultats il serait indispensable d'avoir une information sur le module d'Young au cours du séchage. Malgré la difficulté d'obtenir le module de Young par indentation au cours du séchage, il serait donc néanmoins intéressant de faire des essais.

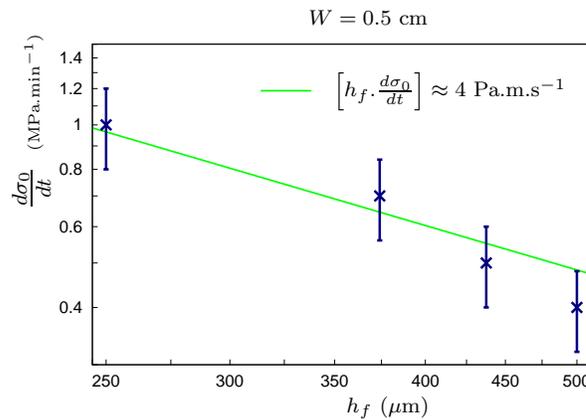


FIG. 4.17 – Variation de la pente $\frac{d\sigma_0}{dt}$ en fonction de l'épaisseur du film de Latex40 pour $W = 0.5 \text{ cm}$.

4.4 Détermination de la ténacité à la rupture

Nous avons pu estimer par l'essai d'indentation la ténacité à la rupture K_c du film de Latex29. Nous allons maintenant l'estimer grâce aux courbes de l'évolution de précontrainte σ_0 .

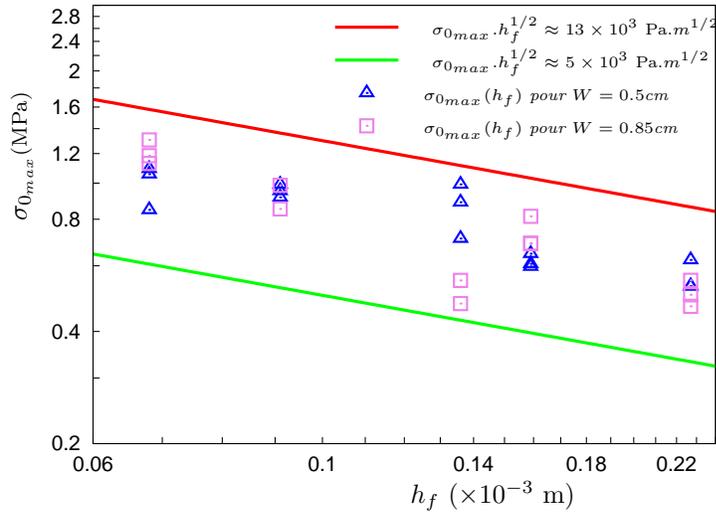


FIG. 4.18 – Précontrainte $\sigma_{0,max}$ en fonction de l'épaisseur h_f .

Dans la figure 4.18, la variation de la précontrainte maximale $\sigma_{0,max}$ obtenue pour différentes épaisseurs h_f est donnée pour les lames de largeur $W = 0.5$ cm et $W = 0.85$ cm. Nous constatons que les précontraintes du même ordre de grandeur décroissent quand l'épaisseur du film augmente. Nous avons vu dans le paragraphe 4.2.1.2 que la précontrainte maximale correspond à la propagation des premières fractures. C'est donc que pour ces contraintes, le critère de propagation (1.34) est vérifié. En se servant de l'équation (1.35) on doit donc avoir :

$$\sigma_{max} \sqrt{h_f} \simeq K_c \quad (4.4)$$

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

où σ_{max} est la contrainte biaxiale dans le film. Elle est liée à la précontrainte maximale $\sigma_{0_{max}}$ par la relation (cf. annexe A, relation (A.5)) :

$$\sigma_{max} = \frac{1 - 2\nu_f}{1 - \nu_f} \sigma_{0_{max}} \quad (4.5)$$

on a donc :

$$K_c \simeq \frac{1 - 2\nu_f}{1 - \nu_f} \left[\sigma_{0_{max}} \sqrt{h_f} \right] \quad (4.6)$$

Par interpolation de (4.6) avec les résultats de la figure 4.18 et en considérant $\nu_f \approx 0.2$ comme valeur du coefficient de Poisson [30], on obtient $K_c = (6 \pm 3) \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \sqrt{m}$. En tenant compte que K_c est susceptible d'évoluer au cours du temps, on peut en conclure que cette valeur correspondant au K_c à l'instant de la fracturation est en accord raisonnable contenu des difficultés et incertitudes expérimentales avec celle obtenue grâce à l'indentation en fin de séchage $K_c \sim 2.7 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \sqrt{m}$.

4.5 Conclusion

Les résultats obtenues par déflexion de la lame tendent à montrer que l'augmentation des précontraintes lors de la phase solidifiée homogène du film peut être prédite par un modèle de poroélasticité avec application d'un flux d'évaporation constant que l'on peut estimer à partir des courbes de perte de masse.

Ces premiers résultats demandent à être confirmés. Pour cela il faudrait refaire des expériences en couplant les mesures de masse et de déflexion. En tenant compte dans le modèle poroélastique de la dépendance par rapport au temps du taux d'évaporation dans la période FRP, on peut espérer mieux prédire les courbes $\sigma_0(t)$ qu'avec l'hypothèse selon laquelle le taux d'évaporation \dot{E} est constant. En effet on constate de visu que la phase FRP de la courbe $\dot{E}(t)$ dans FIG. 2.2 à une allure semblable aux courbes $\sigma_0(t)$ dans FIG. 4.14.

Il est à noter que les courbes dans la FIG. 4.14 et la FIG. 4.16 donnant $\sigma_0 = -\alpha p$ au cours du temps permettent alors d'évaluer la variation de la pression au cours du temps. On obtient $-\alpha p_{max} \sim 1$ MPa pour le Latex29 et $-\alpha p_{max} \sim 2$ MPa pour le Latex40. Or la pression capillaire maximale p_c donnée par la loi de Laplace (cf. équation (1.2) pour $\beta = 0$, §chapitre 1) vaut à ~ -2.5 MPa. On a donc :

$$-\alpha p_{max} < -p_{max} < -p_c \quad ,$$

avec la pression maximale p_{max} du même ordre de grandeur que la pression capillaire p_c , on peut donc en déduire que la dépression provient des ménisques qui se forment à la surface libre du film [18] (cf. FIG. 1.4). Les courbes $\sigma_0(t)$ permettent d'avoir une idée de l'évolution de la dépression au cours du temps et donc de la façon dont les ménisques pénètrent dans le film.

CHAPITRE 4. ESTIMATION DES CONTRAINTES PAR LA TECHNIQUE DE LA LAME ENCASTRÉE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Lors de cette thèse, nous avons mis en place un ensemble d'expériences permettant de caractériser le séchage de suspensions colloïdales. Les expériences de gravimétrie permettent d'estimer le taux d'évaporation au cours du temps, les expériences d'indentation d'avoir une estimation des caractéristiques mécaniques de la couche, les expériences de déflexion de lame d'estimer le développement des contraintes au cours du temps. Nous avons réalisé ces expériences, au fil de la thèse sur deux suspensions de nanolatex. Le couplage de l'ensemble des expériences nous a permis de constater que l'accroissement des contraintes pouvait être raisonnablement prédit par la poroélasticité en utilisant les caractéristiques matériaux obtenues par indentation et en appliquant comme condition limite sur la couche supérieure, le taux d'évaporation obtenu par les courbes de masse. Néanmoins, ces résultats restent critiquables notamment car :

1. nous avons obtenu, faute de temps et de suspension disponible, trop peu de résultats ;
2. les suspensions ont manifestement vieilli au cours de la thèse et les diverses expériences pour une même suspension n'ont pas été réalisées de façon simultanée ;
3. les mesures d'indentation restent sujettes à discussion même sur les matériaux classiques.

4. nous n'avons pas réussi à nous affranchir de l'endommagement sur les tests d'indentation ;
5. les mesures d'indentation ont été réalisées à la fin du séchage et utilisées pour prédire l'augmentation des contraintes en cours de séchage ;
6. nous avons constaté que l'enceinte climatique entraîne une anisotropie de séchage due à la ventilation forcée à l'intérieur de l'enceinte.
7. Nous avons omis la viscosité de la couche dans notre modèle purement élastique, alors que le temps de montée (quelques minutes) des courbes est de l'ordre de grandeur des temps visqueux mesurés par indentation.

Ces résultats demandent donc à être confirmés et affinés, en tirant des leçons des "erreurs" commises pendant cette thèse. La démarche à suivre est la suivante :

1. Choisir des suspensions suffisamment stables dans le temps et disponibles en grande quantité. Les particules doivent être suffisamment dures pour pouvoir négliger leur viscosité.
La suspension doit coller sur la lame utilisée lors de la mesure de déflexion.
2. Réaliser des expériences d'indentation au cours du séchage pour obtenir une estimation des caractéristiques mécaniques au cours du temps.
3. Coupler mesures de masse et de déflexion sur une même expérience. Réaliser ces mesures dans une boîte à gants (pour éviter tout courant d'air) à hygrométrie contrôlée par un système de régulation couplant dessiccation et humidificateur à l'aide d'une électrovanne.
4. Faire varier divers paramètres : épaisseur, concentration initiale, composition, vitesse de séchage.

Il serait intéressant de refaire ces expériences pour des solutions aqueuses de particules de silice commercialisées sous le nom de Ludox fabriquées par Grace Davison, car ces solutions sont utilisées par plusieurs équipes à des fins diverses au sein du laboratoire F.A.S.T, notamment pour l'étude des morphologies de fissures par minimisation d'énergie [29] et l'étude de la subduction dans les plaques continentales [30]. Le

problème alors est que cette solution ne colle pas sur les lames d'acier utilisées jusqu'à présent. Il faudrait envisager d'utiliser d'autres lames (verres, acier avec traitement de surface...) et éventuellement d'autres méthodes de mesure de la déformation [7].

ANNEXE A

ANALYTICAL AND 3D FINITE ELEMENT STUDY OF THE DEFLECTION OF AN ELASTIC CANTILEVER BILAYER PLATE

Cette annexe constitue l'étude numérique et analytique que j'ai entreprise avec Véonique Lazarus et Joël Frelat. Elle concerne la validation d'un modèle analytique liant la déflexion d'une lame bicouche aux contraintes mécaniques par des simulation 3D EF sous Castem. L'intégralité de ce travail est paru sous forme d'article [10] dans Transactions of the ASME. Journal of Applied Mechanics, 78(1) :011008, 2011.

The mechanical system considered is a bilayer cantilever plate. The substrate and the film are linear elastic. The film is subjected to isotropic uniform prestresses due for instance to volume variation associated with cooling, heating or drying. This loading yields deflection of the plate. We recall Stoney's analytical formula linking the total mechanical stresses to this deflection. We also derive a relationship between the prestresses and the deflection. We relax Stoney assumption of very thin films. The analytical formulas are derived by assuming that the stress and curvature states are uniform and biaxial. To quantify the validity of these assumptions, three-dimensional finite element calculations are performed for a wide range of plate geometries, Young's and Poisson's moduli. One purpose is to help any user of the formulas to estimate their accuracy. In

particular, we show that for very thin films, both formulas written either on the total mechanical stresses or on the prestresses, are equivalent and accurate. Error associated with the misfit between our theory study and numerical results are also presented. For thicker films, the observed deflection is satisfactorily reproduced by the expression including the prestresses, not the total mechanical stresses.

A.1 Introduction

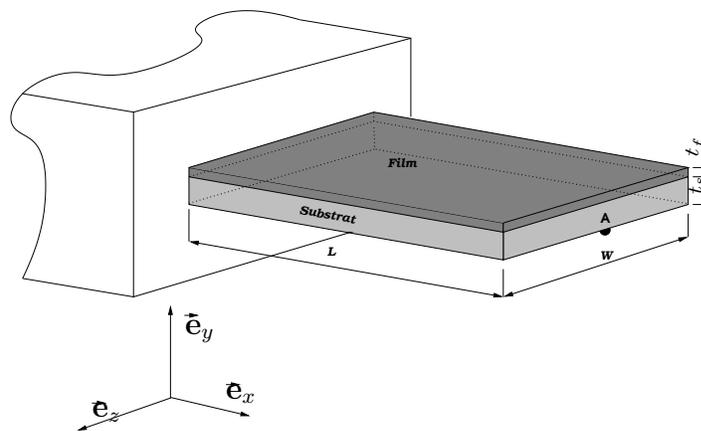


FIG. A.1 – Bilayer cantilever plate

Thin films coated on a plate are currently used to perform several functions in thermal, tribological, mechanical or biological areas. Paintings or micro-electro-mechanical systems (MEMS) are other interesting examples of bilayers. They appear from the nano to the macro scale. In all these systems, undesirable consequences such as folds, cracking or delamination may occur due to the internal residual stresses that appear during the deposition process. It is thus crucial to evaluate these stresses. The cornerstone methodology used to infer them is to measure the deformation of a bilayer plate and to use Stoney's type [79] stress-deformation relations. Two methodologies are currently used : the measure of the *local* curvature of a circular plate or the measure of the *global* deflection of a cantilever. While the first method requires sophisticated

experimental set-up [68], the second method is very simple thus extensively used by different communities [65, 82, 37]. Moreover, the cantilever geometry often appears in MEMS and has recently be used in new nanoscale testing machines [35]. Thus the precise knowledge of the equations linking the free end deflection and the stresses in the film for this cantilever geometry is important. The main goal of the current work is to present such equations and to validate them by 3D finite element computations. One purpose is to give a practical guideline to anyone that uses the equation, so that one is able to answer questions such as “Can I use the formula for my framework and if yes, what is the accuracy of it ?”

Several equations describing the relationship stress-deflection can be found in the literature. Stoney [79] was the first to propose such a formula for the cantilever setup. The underlying assumptions are that (i) the substrate is homogeneous, isotropic and linearly elastic (Young modulus E_s , Poisson’s ratio ν_s); (ii) the film and substrate thicknesses t_f and t_s are small compared to the lateral extent of the system; (iii) t_f and t_s are uniform; (iv) the film thickness t_f is small relative to the thickness t_s of the substrate; (v) the displacements are infinitesimal in comparison with the plate width W and length L ; (vi) edge effects are inconsequential; (vii) the curvature is uniform and uniaxial around the z -direction; (viii) the total stress state is uniform and uniaxial $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_f \mathbf{e}_x \times \mathbf{e}_x$. It reads, using the notations of figure A.1 :

$$\delta = \frac{3\sigma_f t_f L^2}{E_s t_s^2}$$

where δ is the deflection at the free standing end $x = L$ of the plate. The uniaxial curvature (vii) and stress state (viii) is however, are not verified in practice as soon as $W \gg t_s$ and shall be replaced by the assumption of (vii) uniform biaxial curvature and (viii) uniform stress states $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_f (\mathbf{e}_x \times \mathbf{e}_x + \mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_z)$. The formula then becomes (see for instance [22, 27]) :

$$\delta = \frac{3(1 - \nu_s)\sigma_f t_f L^2}{E_s t_s^2} \tag{A.1}$$

Numerous papers deal with extensions of this last formula to less restrictive assumptions. A nice overview can be found in [27] and [58]. All the points (i) to (vi) cited

above have been less or more relaxed : see for instance [76, 87] for discontinuous films, [74, 25] for large displacements, [92] for non-uniform curvature, and [43] for anisotropic films. The case of arbitrary film thickness has been addressed by [26, 46, 27], keeping the assumption (viii) of uniform biaxial stress state in the film, assumption that can be anticipated to be no longer valid in general. Here, both the assumptions (iv) of thin film and (viii) of uniform stress state are relaxed by considering the particular problem of an elastic bilayer, the film being subjected to uniform isotropic prestresses σ_0 (e.g due to thermal or drying processes.). It is worth noting here the distinction between the mechanical stresses $\boldsymbol{\sigma}$ and the prestress $\sigma_0 \mathbf{1}$: the prestress $\sigma_0 \mathbf{1}$ corresponds to the loading and is imposed to be isotropic and uniform, whereas $\boldsymbol{\sigma}$ are the resulting stresses, hence are point dependant and not generally isotropic or biaxial. In previous cited papers, the film is supposed to be subjected to uniform biaxial stresses $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_f (\mathbf{e}_x \times \mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y \times \mathbf{e}_y)$ and the plate deformations are linked to the single parameter σ_f such defined. Here, we attempt link the deflection to the given prestress σ_0 . Analytical equations are solved for the assumption of a uniform biaxial stress state, thus neither the boundary conditions and nor the stress inhomogeneities are taken into account. In the case of thin films as compared to the substrate, the stress inhomogeneities in the film can be neglected and the boundary conditions can be taken into account using plate model finite element simulations [25, 38]. For thicker films, the plate approach is questionable since it consists in replacing the stresses state through the plate thickness by equivalent membrane forces and moments, so that possible stress inhomogeneities in the thickness due to the structural effect can not be studied. To determine the full displacement and stress fields in both the film and the substrate without additional assumption on the shape of these fields, we perform 3D elastic Finite Element (FE) calculations. This approach permits consideration of the effect of boundary conditions on the deflection profile. It is the first time, to the best of our knowledge, that the Stoney formula is verified by 3D FE computations. Several plate geometries and layer materials properties are considered. We show that for very thin films, both formulas written either on the total mechanical stresses or on the prestresses, are equivalent and accurate ; the error made on the formulas are also given. For thicker films, we show that only the formula based upon the prestresses is accurate.

A.2 Analytical approach

A.2.1 Material behavior

Let us suppose that the substrate and the film are linearly elastic both with Young's moduli E_s , E_f and Poisson's ratios ν_s , ν_f respectively. The film is loaded by uniform isotropic prestresses $\boldsymbol{\sigma}_0 = \sigma_0 \mathbf{1}$, so that the constitutive laws between the stress $\boldsymbol{\sigma}$ and the strain $\boldsymbol{\varepsilon}$ tensors is at any point of the film :

$$\boldsymbol{\sigma} = \Lambda_f(\boldsymbol{\varepsilon}) + \sigma_0 \mathbf{1} \quad (\text{A.2})$$

and at any point of the substrate :

$$\boldsymbol{\sigma} = \Lambda_s(\boldsymbol{\varepsilon}) \quad (\text{A.3})$$

where $\Lambda_i(\boldsymbol{\varepsilon})$, $i = f, s$ is defined by :

$$\Lambda_i(\boldsymbol{\varepsilon}) = \frac{E_i \nu_i}{(1 + \nu_i)(1 - 2\nu_i)} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{1} + \frac{E_i}{(1 + \nu_i)} \boldsymbol{\varepsilon} \quad (\text{A.4})$$

A.2.2 Energy density

The infinitesimal internal work is in the film and in the substrate :

$$dU = \boldsymbol{\sigma} : d\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{cases} \Lambda_f(\boldsymbol{\varepsilon}) : d\boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\sigma}_0 : d\boldsymbol{\varepsilon} \\ \Lambda_s(\boldsymbol{\varepsilon}) : d\boldsymbol{\varepsilon} \end{cases}$$

so that, by integration, the strain energy density is at any point in the film (using (A.2)),

$$U = \frac{1}{2} \Lambda_f(\boldsymbol{\varepsilon}) : \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\sigma}_0 : \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} (\boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\sigma}_0 : \boldsymbol{\varepsilon})$$

and at any point in the substrate (using (A.3)) :

$$U = \frac{1}{2} \Lambda_s(\boldsymbol{\varepsilon}) : \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon}$$

A.2.3 Boundary conditions

The elasticity problem with a clamped plate is, to our knowledge, not tractable analytically. In particular, it is obvious that the curvature is uniaxial near the clamped boundary but overall rather biaxial. We search for an approximate solution by assuming that the stress and curvature states are uniform and biaxial around any direction in the (x, z) -plane : $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_f (\mathbf{e}_x \times \mathbf{e}_x + \mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_z)$ and $\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon (\mathbf{e}_x \times \mathbf{e}_x + \mathbf{e}_z \times \mathbf{e}_z) + \varepsilon_{yy} \mathbf{e}_y \times \mathbf{e}_y$ with σ_f and ε uniform. This implies :

$$\sigma_f = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \varepsilon + \frac{1 - 2\nu_f}{1 - \nu_f} \sigma_0. \quad (\text{A.5})$$

The strain energy density in the film then becomes (the constant term proportional to σ_0^2 has been omitted since it disappears finally in the minimization process) :

$$U = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \varepsilon^2 + 2 \frac{1 - 2\nu_f}{1 - \nu_f} \sigma_0 \varepsilon \quad (\text{A.6})$$

and in the substrate :

$$U = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \varepsilon^2 \quad (\text{A.7})$$

A.2.4 Kinematic hypothesis and resolution

Now, supposing that the curvature κ is uniform in the plane (x, z) :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - y\kappa \quad (\text{A.8})$$

we search for a stationary point of the total potential energy V toward ε_0 and κ . Using the relation $\delta = \frac{1}{2} \kappa L^2$, it yields for δ :

$$\delta = \frac{3(1 - 2\nu_f) \sigma_0 t_f L^2}{\left(\frac{1 - \nu_f}{1 - \nu_s} \right) E_s t_s^2} \frac{1 + t}{1 + 2M(2t + 3t^2 + 2t^3) + M^2 t^4} \quad (\text{A.9})$$

where $M = \frac{(1 - \nu_s) E_f}{(1 - \nu_f) E_s}$ and $t = t_f / t_s$.

If $E_f \ll E_s$ and $t_f \ll t_s$, one has

$$\delta = \frac{3(1 - 2\nu_f)\sigma_0 t_f L^2}{\left(\frac{1-\nu_f}{1-\nu_s}\right) E_s t_s^2}. \quad (\text{A.10})$$

And in this case, the part $\frac{E_f}{1-\nu_f}\varepsilon$ of the stresses linked to the in-plane deformations ε can be neglected in comparison with σ_0 so that $\sigma_f \sim \frac{1-2\nu_f}{1-\nu_f}\sigma_0$ (equations (A.5), (A.8), (A.9)). Introducing this relation in (A.9), yields the classical Stoney formula (A.1).

If $E_f t_f / E_s t_s \ll 1$ but not necessarily $t_f \ll t_s$, the following formula, sometimes used in the literature (see [65]) holds :

$$\delta = \frac{3(1 - 2\nu_f)\sigma_0 t_f L^2 (1 + t_f/t_s)}{\left(\frac{1-\nu_f}{1-\nu_s}\right) E_s t_s^2} \quad (\text{A.11})$$

One may also be tempted to make the assumption that the mean biaxial stress is uniform and satisfies $\sigma_f \sim \frac{1-2\nu_f}{1-\nu_f}\sigma_0$ in order to express the deflection as a function of the stress state. This supposes that the term $\frac{E_f}{1-\nu_f}\varepsilon$ in equation (A.5) can be neglected in comparison to σ_0 . Equation (A.9) then becomes :

$$\delta = \frac{3(1 - \nu_s)\sigma_f t_f L^2}{E_s t_s^2} \frac{1 + t}{1 + 2M(2t + 3t^2 + 2t^3) + M^2 t^4} \quad (\text{A.12})$$

which can also be found using the results derived in [26, 27] between the curvature κ and the mismatch strain ε_m using the relations $\delta = \frac{1}{2}\kappa L^2$ and $\varepsilon_m = \sigma_f(1 - \nu_f)/E_f$. The validity of this formula is discussed in the next section.

A.3 3D Finite Element calculations

3D Finite Element (FE) calculations of the clamped bilayer elasticity problem have been done with Cast3M¹ using cubic elements (P2) containing 20 nodes each. The total number of degrees of freedom (number of nodes \times 3) is approximately 40000. Two

¹finite element code developed by the French Commissariat à l'Energie Atomique <http://www-cast3m.cea.fr>

elements are put in the thickness of each layer (we have verified that more elements does not bring more accuracy).

The prestress σ_0 is the loading and the mechanical displacement and stress fields corresponding to this loading, are obtained by the FE calculation. The deflection δ is taken as the vertical displacement of the point **A** in the figure A.1. By taking into account the linearity of the problem, we can present the results in the following dimensionless form :

$$\delta = \frac{\sigma_0 L^2}{E_s t_s} f \left(\frac{t_f}{t_s}, \frac{E_f}{E_s}, \frac{W}{L}, \frac{t_s}{L}, \nu_s, \nu_f \right).$$

It is then easy to perform the comparison between the analytical formula on δ - σ_0 and the numerical results. It is less straightforward to work on the formula written on δ - σ_f since numerically σ_f is point dependent whereas analytically it is assumed to be uniform. Also, to perform the comparison, σ_f is taken as the mean value of the normal stress in the x-direction (here, $\langle \cdot \rangle$ denotes the mean value over all the film). Its validity is demonstrated for a wide range of E_f/E_s , t_f/t_s , W/L . Finally, the influence of the Poisson's ratio is considered including the case of auxetics films ².

A.3.1 Using the total stresses or the prestresses in the Stoney formulas ?

To compare complete Stoney formulas (A.9) written for δ and σ_0 and (A.12) written for δ and σ_f , we introduce the relative errors $\Delta_R \delta = \frac{\delta_{(A.9)} - \delta_{FE}}{\delta_{FE}}$ and $\Delta_R \delta_f = \frac{\delta_{(A.12)} - \delta_{FE}}{\delta_{FE}}$ between the values $\delta_{(A.9)}$ and $\delta_{(A.12)}$ of δ obtained using equation (A.9) and (A.12) resp. and the ones obtained by FE calculations for a given value of σ_0 , σ_f being obtained by $\sigma_f = \langle \sigma_{xx} \rangle$. The results are given in figure A.2 for $E_f/E_s = 10^{-2}$, $t_f/t_s = 10^{-2}$ and $W/L = 0.1$.

To understand the large disparity in error between the equations, in figure A.3 we plot quantities relevant to the biaxiality state and uniformity of the stresses in the film : the biaxiality ratio defined by the ratio between the mean xx component of the stress tensor and the mean zz component; and the mean xx stress component divided by

²materials with negative Poisson modulus

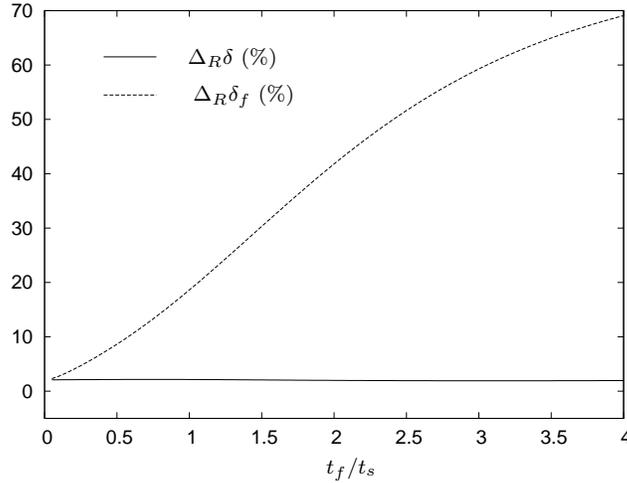


FIG. A.2 – Relative error between the deflection obtained through the formulas (A.9) and (A.12) and the numerical values ($E_f/E_s = 10^{-2}$, $t_s/L = 10^{-2}$, $W/L = 0.1$, $\nu = 0.3$)

its value $\frac{1-2\nu_f}{1-\nu_f}\sigma_0$ when the term $\frac{E_f}{1-\nu_f}\varepsilon$ in equation (A.5) can be neglected. When their value is near 1, it means that the stress state is biaxial and uniform equal to $\frac{1-2\nu_f}{1-\nu_f}\sigma_0$; when their values depart from 1, the stress state is no longer biaxial and uniform.

One can notice that :

- for small enough t_f/t_s (here $t_f/t_s < 0.5$), both formulas (A.1) and (A.10) agree with the numerical values. This means that they can both be used equivalently. This is because the component of the stress field in the film linked to the in-plane deformation can be neglected so that the film stresses are nearly uniform satisfying $\sigma_f \sim \frac{1-2\nu_f}{1-\nu_f}\sigma_0$ (see figure A.3 for small values of t_f/t_s).
- for bigger t_f/t_s (in the limit $t_{s,f} \ll L$), only formula (A.9) (and not (A.12)) can be used. This is not surprising. Since the stress state in the layer is then no more uniform (see figure A.3 for arbitrary values of t_f/t_s), it is unreasonable to use only one scalar σ_f to describe the stress state in the film, even if one takes $\sigma_f = \langle \sigma_{xx} \rangle$. If a determination of the stress state in the film is desired, only a local approach using the local curvatures and the local stress state [58] may be used, but such a calculations is outside of the scope of the current work.

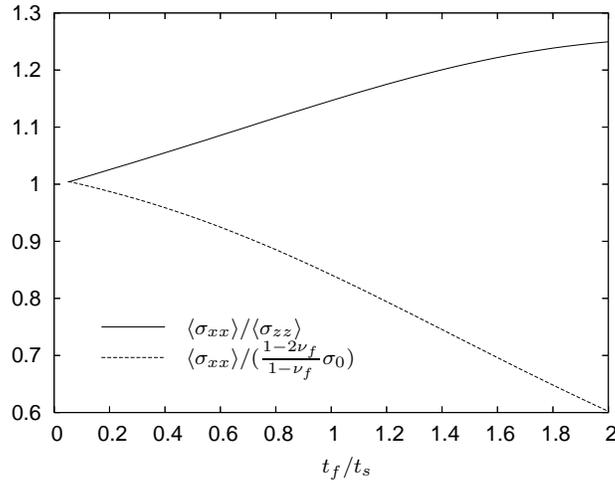


FIG. A.3 – Increasing non uniformity of the film stresses with the film thickness ($E_f/E_s = 10^{-2}$, $t_s/L = 10^{-2}$, $W/L = 0.1$, $\nu = 0.3$).

These results have been obtained in the case $W/L = 0.1$. For larger plates, it will be shown in the sequel that results are less accurate. One can conclude from these results, that only the formula written on the prestresses can be used for film thicknesses of the same order as the substrate thickness whatever the plate width. We will focus on those formula, namely (A.9) and (A.11), in the sequel.

A.3.2 Deflection versus film thickness

A.3.2.1 General case

In this section, we study the accuracy of formula (A.9) and (A.11) in the case of identical Poisson's ratio in the substrate and the film ($\nu_f = \nu_s = \nu = 0.3$). The dependence on ν is considered in next part. In figure A.4, the dimensionless deflections $\delta E_s t_s / \sigma_0 L^2$ are plotted as a function of t_f/t_s for $t_s/L = 10^{-2}$, $W/L = 1$ and different values of E_f/E_s . The dashed lines correspond to the FE computations and the solid ones to the analytical equations (A.9). Some computations performed for smaller values of t_s/L show a weak dependence of the plot on this value, hence the influence of this

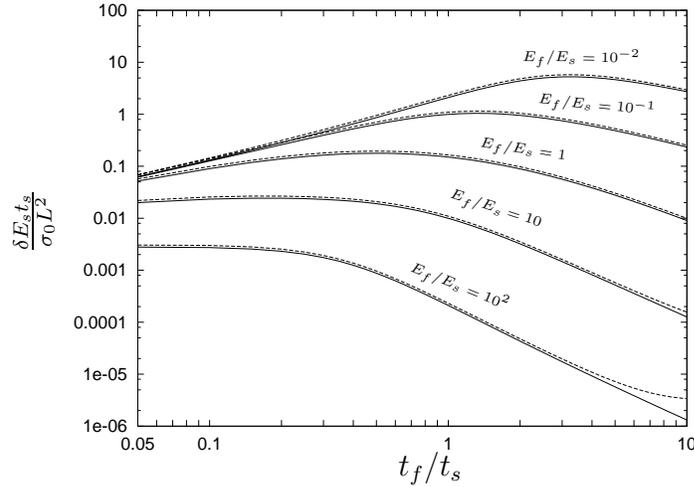


FIG. A.4 – *Complete* analytical formula (A.9) (solid lines) compared with the FE computations (dashed lines) obtained for $t_s/L = 10^{-2}$, $W/L = 1$, $\nu = 0.3$.

parameter is not shown. The dependence on W/L is also weak, so that among the curves corresponding to $W/L = 0.1$ or $W/L = 1$ we have chosen to represent only the worst, that is $W/L = 1$. More details on the dependence of the results on the width of the plate is considered further.

One can notice several things on these curves :

- Good agreement is found between the Stoney formula (A.9) including the ratio of Young modulus influence even for a film much thicker than the substrate. The agreement is better for small ratio of E_f/E_s than for larger ones.
- The “mountain like” curve is due to the competition of two effects : when t_f/t_s increases, (i) as the membrane force proportional to $\sigma_0 t_f$ exerted by the film increases, the deflection increases, (ii) however, as the bending rigidity of the film proportional to t_f^3 increases, the deflection decreases. For thin films, the membrane force effect is predominant, and for thicker films, the rigidity effect.

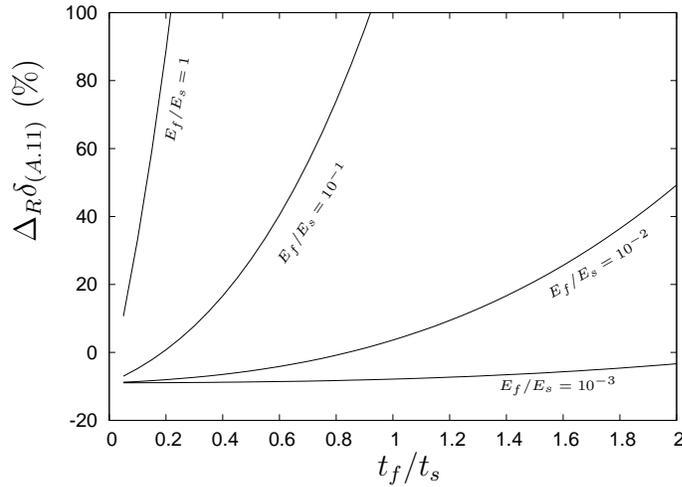


FIG. A.5 – Relative error between the deflection obtained through the *simplified* equation (A.11) and the FE computations one for $t_s/L = 10^{-2}$, $W/L = 1$, $\nu = 0.3$.

A.3.2.2 Case $E_f t_f / E_s t_s \ll 1$

In practice, the Young modulus E_f of the film may be not known exactly [65], so that only the simplified Stoney formula (A.11) is useful. It is thus practical to evaluate $\Delta_R \delta_{(A.11)} \equiv \frac{\delta_{(A.11)} - \delta_{FE}}{\delta_{FE}}$. Good agreement is found between this simplified formula and the numerical values only for not too thick films and not too stiff films. For $E_f/E_s = 1$, $t_f/t_s = 0.05$, $W/L = 1$, the relative error is still $\Delta_R \delta_{(A.11)} = 15\%$, so that we consider in fig. A.5 only the most favorable cases corresponding to $E_f/E_s \leq 1$.

The maximum film/substrate thickness for which the agreement is acceptable depends on the ratio E_f/E_s : the smaller E_f/E_s the thicker the film can be. More precisely, figure A.6 gives the domain for which the relative error between the simplified Stoney formula (A.11) and the numerical solution is less than 10%. The solid curve corresponds to the relative error between the simplified (A.11) and complete (A.9) Stoney formula, which has been shown to match the numerical values. It is obtained by determining $M = \frac{(1-\nu_s)E_f}{(1-\nu_f)E_s}$ for each value of $t \equiv t_f/t_s$ satisfying the equation

$\Delta_R \delta_{Stoney} \equiv \frac{\delta_{(A.11)} - \delta_{(A.9)}}{\delta_{(A.9)}} = 0.1$, that is :

$$M^2 t^4 + 2M(2t + 3t^2 + 2t^3) = \Delta_R \delta_{Stoney} \quad (A.13)$$

with $\Delta_R \delta_{Stoney} = 0.1$. Some numerical points have been added corresponding to $\Delta_R \delta_{(A.11)} = 10\%$ which confirm the good agreement between formula (A.9) and the numerical results. Moreover it shows that the analytical graph obtained using equation (A.13) underestimates the maximum thickness ratio that can be considered so that the relative error $\Delta_R \delta_{(A.11)}$ made using simplified equation (A.11) can safely be estimated using $\Delta_R \delta_{Stoney}$ that is equation (A.13).

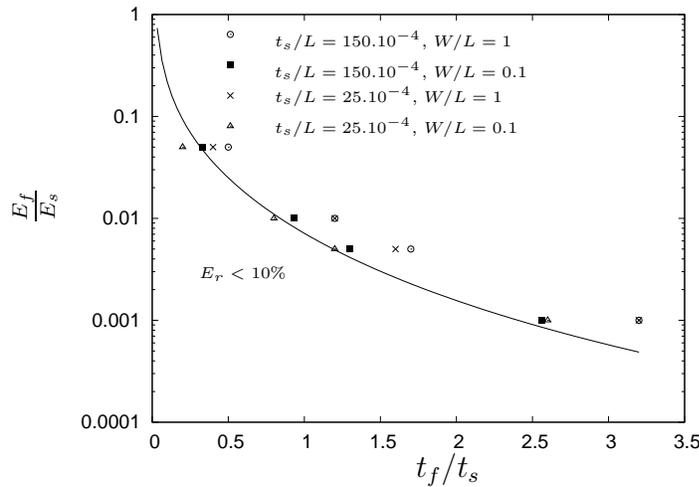


FIG. A.6 – Thickness and Young’s modulus ratios influence on the relative error. To the left of the solid line, the relative error between the simplified (A.11) and complete (A.9) Stoney formula is less than 10%. The points correspond to values of t_f/t_s , E_f/E_s for which the relative error between the simplified (A.11) formula and the numerical result is 10% (each point corresponds to different values of t_s/L and W/L).

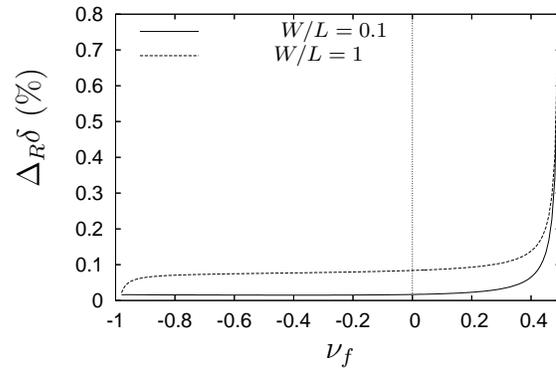
A.3.3 Influence of Poisson’s modulus

We have verified, in the previous section, that (A.9) is accurate if $\nu_s = \nu_f = 0.3$. To verify that the dependence of (A.9) on ν_f and ν_s is accurate, we consider $\nu_s = 0.3$

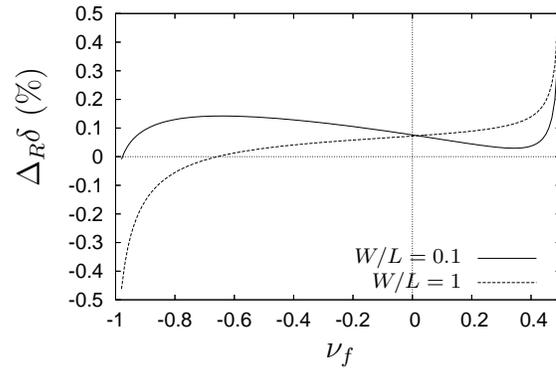
and $\nu_f \in (-1; 0.5)$ including auxetics [49, 21, 90] and the corresponding relative error between formula (A.9) and the FE values (figure A.7, A.8). These results allow moreover a quantified assesment of the error associated with the formula (A.9).

We see on figure A.7 and A.8 that :

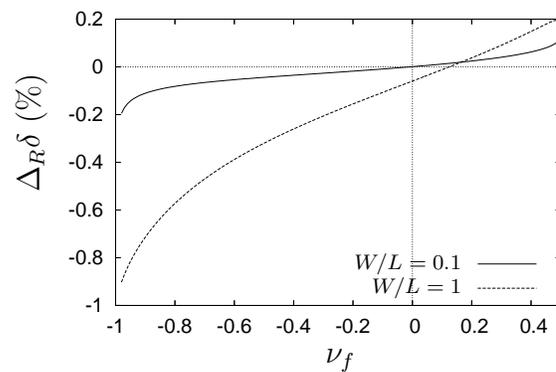
- Formula (A.9) gives good results in a wide range of ν_f . In particular for $\nu_f \in [0; 0.4]$, the error are less than 10% in all the cases considered.
- The discrepancy becomes higher for larger values of E_f/E_s and t_f/t_s .
- The agreement is poorer for wide plates than for slender ones. Thanks to Saint-Venant's principle, the boundary conditions become negligible at distances which are large compared with the dimensions of the plate and notably W/L . Moreover, the anticlastic curvature effect becomes more important for wide plates [81, 66];
- For $\nu_f < 0$ the error is larger than for $\nu_f > 0$, probably because the anticlastic curvature effect is amplified in these cases.



(a) $t_f/t_s = 0.1, E_f/E_s = 0.01$

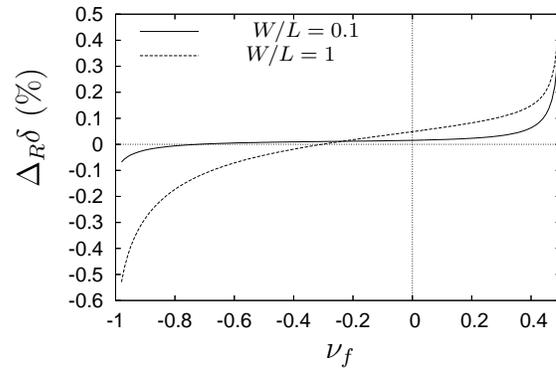
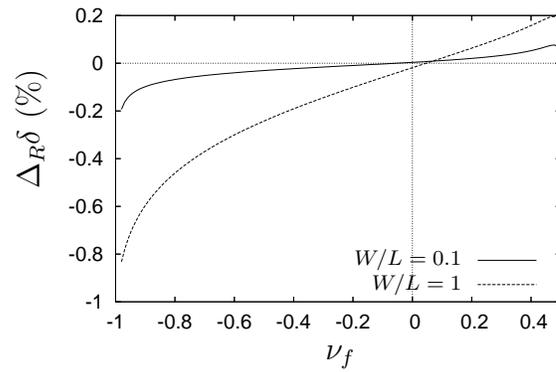
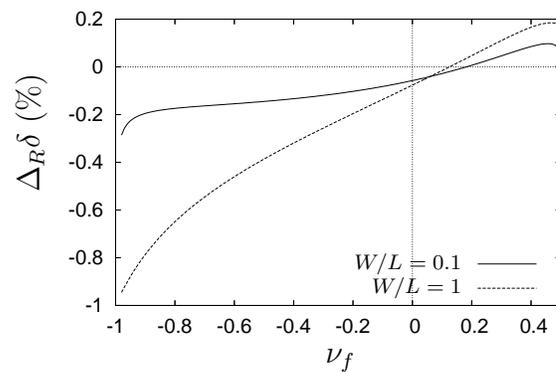


(b) $t_f/t_s = 1, E_f/E_s = 0.01$



(c) $t_f/t_s = 10, E_f/E_s = 0.01$

FIG. A.7 – Relative error between equation (A.9) and numerical results for $E_f/E_s = 0.01$.

(a) $t_f/t_s = 0.1, E_f/E_s = 1$ (b) $t_f/t_s = 1, E_f/E_s = 1$ (c) $t_f/t_s = 10, E_f/E_s = 1$ FIG. A.8 – Relative error between equation (A.9) and numerical results for $E_f/E_s = 1$.

A.4 Conclusion

By performing full 3D finite elements calculations we have shown that :

- For $t_f/t_s \ll 1$ and $E_f/E_s \ll 1$, the stress state in the film is biaxial and uniform with $\sigma_f \sim \frac{1-2\nu_f}{1-\nu_f}\sigma_0$. The deflection then verifies both formulas (A.1) and (A.10) written on σ_f and σ_0 respectively. Their validity limit on t_f/t_s is given in figure A.6 as a function of E_f/E_s .
- For arbitrary t_f/t_s in the limit $t_{s,f} \ll L$, only formula (A.9) accurately estimates the deflection since the stress state is no longer uniform. Any formula invoking a uniform stress state does not yield reasonable estimates. This formula is accurate to less than 10% error for $\nu_f \in [0; 0.4]$ ($\nu_s = 0.3$).
- The formulas are more accurate for slender plates than for square plates. This is due to the fact that for wider plates, the clamped boundary condition and anticlastic curvature have a greater influence on the stress state and the deflection.

These formulas are valid only in the limit of the small perturbations hypothesis. For large perturbations, bifurcations may appear. Freund [25], by performing finite elements calculations based on plate models, gives the following upper bound for the small perturbations approach to be valid :

$$\frac{3(1-\nu_s)\sigma_f t_f L^2}{2E_s t_s^3} < 0.3 \quad (\text{A.14})$$

His approach assumes that the plate boundary is traction free. Guyot *et al.* [38] have recently show that bifurcation arises later for slender plates. It may be interesting to verify whether the clamped boundary condition, which has a rigidifying effect, also results in a higher upper bound.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Allain and L. Limat. Regular patterns of cracks formed by directional drying of a colloidal suspension. *Physical Review Letters*, 74 :2981–2984, 1995.
- [2] M. A. Biot. General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of applied physics*, 12 :155–164, 1941.
- [3] S. Bohn, L. Pauchard, and Y. Couder. Hierarchical crack pattern as formed by successive domain divisions. *Physical Review E*, 71 :046214, 2005.
- [4] C. Bousquet. *Rôle des pluronics sur les propriétés rhéologiques, de séchage et de fracturation des gels "aspirables" de décontamination*. Thèse de l'Université Montpellier II, 2007.
- [5] G. L. Brown. Formation of films from polymer dispersions. *Journal of Polymer Science*, 22 :423–434, 1956.
- [6] L. A. Brown, C. F. Zukoski, and L. R. White. Consolidation during drying of aggregated suspensions. *AIChE Journal*, 48(3) :492–502, MAR 2002.
- [7] M. A. Brown, A. J. Rosakis, X. Feng, Y. Huang, and E. Ustundag. Thin film substrate systems featuring arbitrary film thickness and misfit strain distributions. Part II : Experimental validation of the non-local stress curvature relations. *International Journal of Solids and Structures*, 44(6) :1755–1767, 2007.

-
- [8] Spike L. Bucklow. A stylometric analysis of craquelure. *Computers and the humanities*, 31(6) :503–521, 1998.
- [9] S. I. Bulychev, V. P. Alekhin, M. Kh. Shorshorov, and A. P. Ternovskii. Mechanical properties of materials studied from kinetic diagrams of load versus depth of impression during microimpression. *Strength of Materials*, 8 :1084–1089.
- [10] M. Chekchaki, V. Lazarus, and J. Frelat. Analytical and 3d finite element study of the deflection of an elastic cantilever bilayer plate. *Journal of Applied Mechanics*, 78(1) :011008, 2011.
- [11] H. Colina and S. Roux. Experimental model of cracking induced by drying shrinkage. *European Physical Journal E*, 1(2-3) :189–194, 2000.
- [12] S. C. Cowin. Bone poroelasticity. *Journal of Biomechanics*, 32(3) :217 – 238, 1999.
- [13] H. Darcy. Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Victor Delmont, Paris (1856).
- [14] J. M. DeGraff and A. Aydin. Effect of thermal regime on growth increment and spacing of contraction joints in basaltic lava. *Journal of Geophysical Research*, 98 :6411–6430, 1993.
- [15] J. M. DeGraff and A. Aydin. Surface morphology of columnar joints and its significance to mechanics and direction of joint growth. *Geological Society of America*, 99 :600–617, 1987.
- [16] R. E. Dillon, L. A. Matheson, and E. B. Bradford. Sintering of synthetic latex particles. *Journal of Colloid Science*, 6(2) :108 – 117, 1951.
- [17] L. Dormieux, D. Kondo, and Ulm F.-J. *Microporomechanics*. Wiley, 2006.
- [18] E. R. Dufresne, N. A. Corwin, E. I. and Greenblatt, J. Ashmore, D. Y. Wang, A. D. Dinsmore, J. X. Cheng, X. S. Xie, J. W. Hutchinson, and D. A. Weitz. Flow and fracture in drying nanoparticle suspensions. *Physical Review Letters*, 91(22) :224501, 2003.

-
- [19] E. R. Dufresne, D.J. Stark, N.A. Greenblatt, J.X. Cheng, J.W. Hutchinson, L. Mahadevan, and D.A. Weitz. Dynamics of fracture in drying suspensions. *Langmuir*, 22(17) :7144–7147, 2006.
- [20] F. Erdogan and G.C. Sih. On the crack extension in plates under plane loading and transverse shear. *J. basic Eng. Trans*, ASME 85 :519, 1963.
- [21] K. E. Evans. Auxetic polymers - A new range of materials. *Endeavour*, 15(4) :170–174, 1991.
- [22] P. A. Flinn, D. S. Gardner, and W. D. Nix. Measurement and interpretation of stress in aluminum-based metallization as a function of thermal history. *IEEE Transactions on electron devices*, 34(3) :689–699, Mar 1987.
- [23] CSM Instruments for Advanced Mechanical Surface Testing. *Handbook on instrumented indentation*.
- [24] J. Frenkel. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. *J. Phys*, 9(5) :385–391, 1945.
- [25] L. B. Freund. Substrate curvature due to thin film mismatch strain in the nonlinear deformation range. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48(6-7) :1159–1174, 2000.
- [26] L. B. Freund, J. A. Floro, and E. Chason. Extensions of the Stoney formula for substrate curvature to configurations with thin substrates or large deformations. *Applied Physics Letters*, 74(14) :1987–1989, 1999.
- [27] L. B. Freund and S. Suresh. *Thin Film Materials; Stress, defect formation and surface evolution*. Cambridge University press, Cambridge, UK, 2004.
- [28] G. Gauthier, V. Lazarus, and L. Pauchard. Alternating crack propagation during directional drying. *Langmuir*, 23(9) :4715–4718, 2007.
- [29] G. Gauthier, V. Lazarus, and L. Pauchard. Shrinkage star-shaped cracks : Explaining the transition from 90 degrees to 120 degrees. *EPL*, 89 :26002, 2010.

-
- [30] E. Di Giuseppe, A. Davaille, E. Mittelstaedt, and M. Francois. Rheological and mechanical properties of hard-sphere silica colloids : from newtonian liquid to brittle behaviour. *Rheologica Acta*, Soumis.
- [31] L. Goehring, L. Mahadevan, and S. W. Morris. Nonequilibrium scale selection mechanism for columnar jointing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(2) :387–392, 2009.
- [32] L. Goehring and S. W. Morris. Order and disorder in columnar joints. *Europhysics Letters*, 69 :739–745, 2005.
- [33] L. Goehring, S. W. Morris, and Z. Lin. Experimental investigation of the scaling of columnar joints.
- [34] R. V. Goldstein and R. L. Salganik. Brittle fracture of solids with arbitrary cracks. *Int. J. Frac*, 10(4) :507–523, 1974.
- [35] S. Gravier, M. Coulombier, A. Safi, N. Andre, A. Boe, J.-P. Raskin, and T. Pardoen. New On-Chip Nanomechanical Testing Laboratory - Applications to Aluminum and Polysilicon Thin Films. *Journal of microelectromechanical systems*, 18(3) :555–569, JUN 2009.
- [36] A. Groisman and E. Kaplan. An experimental-study of cracking induced by desiccation. *Europhysics Letters*, 25(6) :415–420, 1994.
- [37] G. Guisbiers, S. Strehle, and M. Wautelet. Modeling of residual stresses in thin films deposited by electron beam evaporation. *Microelectronic Engineering*, 82(3-4, Sp. Iss. SI) :665–669, DEC 2005.
- [38] N. Guyot and A. Harmand, Y. and Mézin. The role of the sample shape and size on the internal stress induced curvature of thin-film substrate systems. *International Journal of Solids and Structures*, 41(18-19) :5143 – 5154, 2004.
- [39] Y. Guguen, L. Dormieux, and M. Boutca. Chapter 1 fundamentals of poromechanics. In Y. Guguen and M. Boutca, editors, *Mechanics of Fluid-Saturated Rocks*, volume 89 of *International Geophysics*, pages 1 – 54. Academic Press, 2003.

-
- [40] H. Hertz. Über die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für die Reine und Angewandte Mathematik*, 92 :156–171, 1881.
- [41] Y. Holl, J. L. Keddie, P. J. McDonald, and W. A. Winnik. *Drying Modes of Polymer Colloids*, chapter 1, pages 2–26. 2001.
- [42] G. Huang and H. Lu. Measurements of two independent viscoelastic functions by nanoindentation. *Experimental Mechanics*, 47(1) :87–98, 2007.
- [43] G. C. A. M. Janssen, M. M. Abdalla, F. van Keulen, B. R. Pujada, and B. van Venrooy. Celebrating the 100th anniversary of the stoney equation for film stress : Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers. *Thin Solid Films*, 517(6) :1858 – 1867, 2009.
- [44] J. Kiennemann, T. Chartier, C. Pagnoux, J.F. Baumard, M. Huger, and J.M. Laméran. Drying mechanisms and stress development in aqueous alumina tape casting. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(9) :1551 – 1564, 2005.
- [45] E. M. Kindle. Some factors affecting the development of mud cracks. *Journal of Geology*, 25 :135–144, 1917.
- [46] C. A. Klein. How accurate are Stoney’s equation and recent modifications. *Journal of Applied Physics*, 88(9) :5487–5489, 2000.
- [47] W. Korneta, S. K. Mendiratta, and J. Menteiro. Topological and geometrical properties of crack patterns produced by the thermal shock in ceramics. *Phys. Rev. E*, 57(3) :3142–3152, Mar 1998.
- [48] C. Lahanier. *La Joconde - Essai scientifique*. Codex Images/C12, 2008.
- [49] R. S. Lakes. Foam structures with a negative poisson’s ratio. *Science*, 235 :1038–1040, 1987.
- [50] M. T. Laugier. New formula for indentation toughness in ceramics. *Journal of materials science letters*, 6(3) :355–356, 1987.

-
- [51] V. Lazarus and L. Pauchard. From craquelures to spiral crack patterns : influence of layer thickness on the crack patterns induced by desiccation. *Soft Matter*, 7(6) :2552–2559, 2011.
- [52] J.-B. Leblond. *Mécanique de la rupture fragile et ductile*. Hermès sciences, 2003.
- [53] W. P. Lee and A. F. Routh. Why do drying films crack? *Langmuir*, 20(23) :9885–9888, 2004.
- [54] J. A. Lewis. Colloidal processing of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83 :2341–2359, 2000.
- [55] J. Martinet. *Eléments de thermocinétique : conduction de la chaleur*. Technique et documentation Lavoisier ; Paris, 1989.
- [56] G. Müller. Starch columns : analog model for basalt columns. *Journal of Geophysical Research*, 103(B7) :15239–15253, 1998.
- [57] J. T. Neal. Polygonal sandstone features in boundary butte anticline area, san juan fnty, utah : Discussion. *Geological Society of America Bulletin*, 77 :13271330, 1966.
- [58] D. Ngo, X. Feng, Y. Huang, A. J. Rosakis, and M. A. Brown. Thin film/substrate systems featuring arbitrary film thickness and misfit strain distributions. Part I : Analysis for obtaining film stress from non-local curvature information. *International Journal of Solids and Structures*, 44(6) :1745–1754, 2007.
- [59] W. C. Oliver and G. M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research.*, 7(6) :1564–1583, 1992.
- [60] F. Parisse and C. Allain. Shape changes of colloidal suspension droplets during drying. *Journal de Physique II*, 6 :1111–1119, 1996.
- [61] L. Pauchard. *Habilitation à Diriger des Recherches : Des fractures et des plis*. 2008.

-
- [62] L. Pauchard, M. Adda-Bedia, C. Allain, and Y. Couder. Morphologies resulting from the directional propagation of fractures. *Phys. Rev. E*, 67(2) :027103, Feb 2003.
- [63] L. Pauchard, V. Lazarus, B. Abou, K. Sekimoto, G. Aitken, and C. Lahanier. Craquelures dans les couches picturales des peintures d’art. *Reflète de la Physique, Société Française de Physique*, 3 :5–9, Mars 2007. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00158845>.
- [64] D. Y. Perera and D. Vanden Eynde. Considerations on a cantilever (beam) method for measuring the internal stress in organics coatings. *Journal of Coatings Technology*, 53(677) :39–44, 1981.
- [65] C. Petersen, C. Heldmann, and D. Johannsmann. Internal stresses during film formation of polymer latices. *Langmuir*, 15(22) :7745–7751, 1999.
- [66] R. J. Pomeroy. The effect of anticlastic bending on the curvature of beams. *International Journal of Solids and Structures*, 6(2) :277 – 285, 1970.
- [67] G. D. Quinn and R. C. Bradt. On the vickers indentation fracture toughness test. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(3) :673–680, 2007.
- [68] A. J. Rosakis, R. P. Singh, Y. Tsuji, E. Kolawa, and N. R. Moore. Full field measurements of curvature using coherent gradient sensing : application to thin film characterization. *Thin Solid Films*, 325(1-2) :42 – 54, 1998.
- [69] A. F. Routh and W. B. Russel. Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films. *AIChE Journal*, 44(9) :2088–2098, 1998.
- [70] A. F. Routh and W. B. Russel. A process model for latex film formation : Limiting regimes for individual driving forces. *Langmuir*, 15(22) :7762–7773, 1999.
- [71] A. F. Routh and W. B. Russel. Deformation mechanisms during latex film formation : Experimental evidence. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40 :4302–4308, 2001.

-
- [72] A. F. Routh and W. B. Zimmerman. Distribution of particles during solvent evaporation from films. *Chemical Engineering Science*, 59(14) :2961 – 2968, 2004.
- [73] W. B. Russel, N. Wu, and W. Man. Generalized hertzian model for the deformation and cracking of colloidal packings saturated with liquid. *Langmuir*, 24(5) :1721–1730, 2008.
- [74] N. J. Salamon and C. B. Masters. Bifurcation in isotropic thin-film substrate plates. *International Journal of Solids and Structures*, 32(3-4) :473–481, 1995.
- [75] D. P. Sheetz. Formation of films by drying of latex. *Journal of Applied Polymer Science*, 9(11) :3759–3773, 1965.
- [76] Y. L. Shen, S. Suresh, and I. A. Blech. Stresses, curvatures, and shape changes arising from patterned lines on silicon wafers. *Journal of Applied Physics*, 80(3) :1388–1398, 1996.
- [77] K. B. Singh and M. S. Tirumkudulu. Cracking in drying colloidal films. *Physical Review Letters*, 98(21) :218302, 2007.
- [78] P. A. Steward, J. Hearn, and M. C. Wilkinson. An overview of polymer latex film formation and properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 86(3) :195 – 267, 2000.
- [79] G. G. Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-containing papers of a mathematical and physical character* , 82(553) :172–175, 1909.
- [80] K. Terzaghi. *Erdbaumechanik auf boden physikalischer Grundlage*. F. Deuticke, Leipzig (1925).
- [81] S. P. Timoshenko and S. Woinowsky-Krieger. *Theory of plates and shells*. McGraw-Hill, New-York, 1959.
- [82] M. S. Tirumkudulu and W. B. Russel. Role of capillary stresses in film formation. *Langmuir*, 20(7) :2947–2961, 2004.

-
- [83] M. S. Tirumkudulu and W. B. Russel. Cracking in drying latex films. *Langmuir*, 21(11) :4938–4948, 2005.
- [84] I. Q. Tomkins. Polygonal sandstone features in boundary butte anticline area, san juan county, utah. *Geological Society of America Bulletin*, 76 :1075–1080, 1965.
- [85] J. W. Vanderhoff, H. L. Tarkowski, M. C. Jenkins, and E.B. Bradford. Theoretical consideration of the interfacial forces involved in the coalescence of latex particles. *Journal of Macromolecular Chemistry*, 2(1) :361397, 1966.
- [86] H. F. Wang. *Theory of Linear Poroelasticity with Applications to Geomechanics and Hydrogeology*. Princeton University Press, 2000.
- [87] A. Wikstrom, P. Gudmundson, and S. Suresh. Thermoelastic analysis of periodic thin lines deposited on a substrate. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 47(5) :1113–1130, 1999.
- [88] Z. C. Xia and J. W. Hutchinson. Crack patterns in thin films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48(6-7) :1107 – 1131, 2000.
- [89] P. Xu, A. S. Mujumdar, and B. Yu. Drying-induced cracks in thin film fabricated from colloidal dispersions. *Drying Technology : An International Journal*, 27 :636–652, 2009.
- [90] W. Yang, Z. M. Li, W. Shi, B. H. Xie, and M. B. Yang. On auxetic materials. *Journal of materials science*, 39(10) :3269–3279, 2004.
- [91] J. Yoon, S. Cai, Z. Suo, and R. C. Hayward. Poroelastic swelling kinetics of thin hydrogel layers : comparison of theory and experiment. *Soft Matter*, 6(23) :6004–6012, 2010.
- [92] Y. Zhang and Y. P. Zhao. Applicability range of Stoney’s formula and modified formulas for a film/substrate bilayer. *Journal of applied physics*, 99(5) :053513, 2006.

« Détermination théorique et expérimentale des contraintes mécaniques induisant les fractures lors du séchage de suspensions colloïdales »

Résumé

L'un des phénomènes physiques responsable de l'apparition des fractures est la consolidation. Qu'elle soit d'origine thermique ou de séchage, la consolidation se traduit par la rétraction du matériau solide et mène sous certaines conditions, à la formation de figures de fractures typiques. On peut observer ces fractures dans les toiles d'art ou encore lors de l'évaporation de la phase fluide dans les milieux tels les suspensions colloïdales, les enduits, la boue, etc. Dans ce travail de doctorat, on s'intéresse aux fractures de rétraction qui apparaissent lors du séchage d'un système modèle constitué d'une suspension colloïdale concentrée de particules sphériques de nanolatex ($\text{Ø} \approx 100 \text{ nm}$). Durant le séchage d'un tel système, le réseau de particules forme un gel poreux qui se rétracte et se consolide sous l'effet de la pression capillaire. Quand la suspension est déposée en film mince sur un substrat rigide, la rétraction due à la consolidation devient limitée par son adhésion sur le substrat et d'intenses contraintes de tension peuvent apparaître et conduire à l'apparition de fractures. Notre objectif est d'approcher ce problème de fissures de séchage d'un point de vue macroscopique par la mécanique des milieux continus en supposant que le film gélifié peut être modélisé par un milieu poroélastique et que la fissuration peut être prédite par la mécanique de la rupture fragile. Dans cette optique, nous avons mis en place un ensemble d'expériences permettant de valider cette approche. Il s'agit de la caractérisation de films colloïdaux par le test d'indentation et l'estimation des contraintes de tension dans ces films par la technique de la lame encastrée. Le test de microindentation permet d'obtenir une estimation du module de rigidité, de la dureté et de la viscosité du film solide, ainsi que de la ténacité et de l'énergie à la rupture. La technique de la lame encastrée tend à montrer que les contraintes de tension mesurées peuvent être estimées par la poroélasticité et la fracturation par la mécanique linéaire de la rupture.

« Theoretical and experimental determination of the stresses leading to fractures during the drying of colloidal suspensions »

Abstract

One of the physical phenomena responsible for the appearance of fractures is the consolidation. Whether it is of thermal or drying origin, the consolidation leads to the shrinkage of the solid material and under certain conditions, to the formation of typical fracture patterns. We can observe these fractures in the paintings or during the evaporation of the fluid phase from colloidal suspensions, mud, etc. In this research work, we are interested in the shrinkage fractures which appear during the drying of a model system constituted by an aqueous colloidal suspension containing spherical particles of nanolatex (Diameter = 100 nm). During the drying of such a system, the network of particles forms a porous solid saturated by water ("gel"), which shrinks under the influence of the capillary pressure. When a thin film of suspension is deposited on a stiff substrat, the shrinkage due to the consolidation becomes limited by its adhesion on the substrat and tensile stresses can appear and lead to fractures. Our objective is to approach the problem of fracture from a macroscopic point of view by continuum mechanics, supposing that the gel can be modelled by a poroelastic middle and that the fractures can be predicted by linear elastic fracture mechanics. In this view, we design a set of experiments allowing us to validate this approach. It uses the characterization of colloidal films by indentation test and the estimation of tensile stresses during drying by cantilever beam experiments. The test of microindentation allows to obtain an estimation of the Young's modulus, the hardness and the viscosity of the solid, as well as the tenacity and the energy release rate. The cantilever beam experiment seems to show that the tensile stresses can be estimated by poroelasticity and the fracture by linear elastic fracture mechanics.