HAL
open science

Ultrasons et milieux complexes : de la mesure du module d'Young des céramiques nucléaires irradiées à l'évaluation de la viscosité des fluides biologiques.

Didier Laux

To cite this version:

Didier Laux. Ultrasons et milieux complexes : de la mesure du module d'Young des céramiques nucléaires irradiées à l'évaluation de la viscosité des fluides biologiques.. Physique [physics]. Université de Montpellier 2, 2014. tel-02068344

HAL Id: tel-02068344

https://hal.science/tel-02068344

Submitted on 14 Mar 2019

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.

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER 2

Ecole Doctorale I2S : Information, Structures, Systèmes

Mémoire en vue de l'obtention de

l'Habilitation à Diriger des Recherches

Didier Laux

Ultrasons et milieux complexes :

de la mesure du module d'Young des céramiques nucléaires irradiées

à l'évaluation de la viscosité des fluides biologiques.

Soutenu le 10 Octobre 2014 devant le jury composé de messieurs les Professeurs:

Marc Lethiecq	Université F. Rabelais, Tours. GREMAN.	Rapporteur
Hugues Duflo	Université du Havre. LOMC.	Rapporteur
Xiaoping Jia	Université Paris Est. ESPCI Paris Tech.	Rapporteur
Emmanuel Moulin	Université de Valenciennes. IEMN.	Examinateur
Thierry Bretagnon	Université Montpellier 2. L2C.	Examinateur
Gilles Despaux	Université Montpellier 2. IES.	Examinateur

Mémoire préparé à l'IES - Institut d'Electronique et des Systèmes. UMR CNRS 5214.
Département Capteurs – Composants – Systèmes.
Equipe M²A : Matériaux – Micro capteurs – Acoustique.

A tous ceux qui, de là où ils sont, ont peut-être

les réponses aux questions que je me pose...

Table des matières.

Introduction générale. p.4

Chapitre 1 : présentation du candidat. p.9

1. Etat civil. p.10
2. Fiche synthétique. p.11
3. Cursus - Diplômes. p.12
4. Parcours professionnel. p.12
5. Domaines de compétences. p.12
6. Bilan des activités d'enseignement. p.13
7. Responsabilités pédagogiques. p.14
8. Responsabilités administratives. p.14
9. Activités d'expertise. p.15
10. Activités de recherche. p.15
11. Encadrements. p.19
12. Financements relatifs aux diverses actions. p.20
13. Production scientifique : synthèse. p.22

Chapitre 2 : bilan des travaux de recherche. p.30

Partie 1 : microscopie acoustique dédiée à l'étude des combustibles nucléaires irradiés. p.31

1. Introduction, contexte de l'étude. p.32

2. Microscopie acoustique. p.33
   - 2.1. L'imagerie acoustique. p.33
   - 2.2. La signature acoustique. p.35

3. Evolution du combustible en réacteur. p.35
   - 3.1. Fission de l'uranium 235 et production d'électricité. p.36
   - 3.2. Architecture du cœur. p.36
   - 3.3. Evolution du combustible en réacteur. p.37

4. La microscopie acoustique dédiée aux matériaux irradiés et son adaptation. p.38
   - 4.1. Contraintes – Cahier des charges – Adaptations nécessaires. p.38
   - 4.2. Le microscope acoustique en détail. p.39

5. Propriétés mécaniques des combustibles. p.41
   - 5.1. Echantillons analysés. p.41
   - 5.2. Module d'élasticité. p.41

6. Utilisation du microscope comme densitomètre. p.42

7. Conclusion. p.44

8. Bibliographie. p.45

Partie 2 : méthodes échographiques pour la caractérisation de matériaux viscoélastiques. p.47

1. Introduction. p.48

2. Rhéoacoustique à ondes transverses. p.49
   - 2.1. Eléments théoriques. p.49
   - 2.2. Rhéomètre ultrasonore. p.51
     - 2.2.1. Effet de la nature de la ligne à retard. p.52
     - 2.2.2. Dispositif expérimental. p.53
     - 2.2.3. Validation. p.55
     - 2.2.4. Application à un fluide de l'agroalimentaire : le miel. p.58

3. Viscosimétrie à ondes longitudinales. p.60
   - 3.1. Rhéologie à ondes longitudinales : présentation. p.60
   - 3.2. Protocole de mesure. p.61
   - 3.3. Validation et application à l'eau de coco et au jus de mangue. p.62
     - 3.3.1. Validation sur du Glycérol. p.62
     - 3.3.2. Test : eau sucrée – Eau de Coco. p.63
     - 3.3.3. Analyse d'un fluide rhéofluidifiant : jus de mangue. p.64

4. Rhéoacoustique à ondes longitudinales pour l'étude des propriétés des muscles : myopathie de Duchenne. p.68
   - 4.1. Contexte et objectifs de l'étude. p.68
   - 4.2. Eléments concernant la myopathie de Duchenne. p.69
   - 4.3. Echantillons et protocole de mesure. p.70
   - 4.4. Approche ultrasonore. p.70
   - 4.5. Résultats : corrélation entre les mesures ultrasonores et les caractéristiques des muscles. p.71

5. Conclusion. p.72

6. Bibliographie. p.72

Partie 3 : réflectométrie à ondes longitudinales pour l'analyse de la croissance de dépôts issus d'ultrafiltration. p.76

1. Introduction. p.77

2. Méthode ultrasonore haute fréquence pour l'analyse de la sédimentation de billes de verre. p.78

2.1. Billes utilisées pour la sédimentation. p.78
2.2. Dispositif ultrasonore expérimental. p.79
2.3. Extraction des caractéristiques des dépôts. p.81
2.3.1. Epaisseur et compacité finale. p.81
2.3.2. Vitesse de chute et vitesse de croissance. p.83

3. Implémentation de l'approche échographique sur pilote de filtration. p.85
3.1. Pilote de filtration : description. p.85
3.2. Test des méthodes (optique et acoustique) sur échantillon étalon. p.86

4. Résultats expérimentaux. p.89

5. Conclusion. p.90

6. Bibliographie. p.91

Chapitre 3 : travaux en cours et perspectives. p.92

1. Travaux en cours. p.94
1.1. Viscosimètre à tube : vers une application biomédicale sur le sang. p.94
1.1.1. Contexte et objectifs. p.94
1.1.2. Lame fine dans un fluide viscoélastique. p.96
1.1.3. Tube infini vide. p.99
1.1.4. Conclusion et remarques concernant l'excitation du tube. p.99

1.2. Spectroscopie ultrasonore résonante ou Resonant Ultrasonic Spectroscopy (RUS). Application au bois. p.101
1.2.1. Présentation de la méthode. p.101
1.2.2. Intérêt de la RUS sur le bois. p.102
1.2.3. Banc expérimental optimisé / protocole de mesure. p.103
1.2.4. Procédure de résolution du problème inverse. p.107
1.2.5. Quelques résultats. p.108
1.2.6. Conclusion. p.110

2. Perspectives. p.110
2.1. A court et moyen terme. p.110
2.2. A plus long terme. p.113

3. Bibliographie. p.113

Conclusion générale p.115

Annexes p.118
Annexe 1 : présentation de la Plateforme de Rhéologie. p.119
Annexe 2 : sélection de publications. p.120

Introduction générale

Le Petit Prince. Antoine de Saint- Exupéry. 1943. Ch VI.

Introduction générale.

Qu'elle soit analytique, semi-analytique ou purement numérique, toute prévision ou simulation (thermique, optique, mécanique…) passe par une bonne connaissance préalable des propriétés intrinsèques de la matière. En particulier, connaître la loi de comportement d'un matériau est un pré-requis fondamental pour évaluer son évolution mécanique lors de son utilisation.

Si, à première vue, la tâche semble aisée, compte tenu des moyens modernes de caractérisation standard dont disposent les chercheurs, ces méthodes et techniques, aussi sophistiquées soient elles, peuvent être mises en défaut dans certains cas très particuliers : petits échantillons, échantillons fragiles, très faibles volumes, matériaux irradiés…

C'est dans ce cadre que, depuis 1999, se positionnent mes activités de recherche : mise au point ou adaptation de méthodes ultrasonores spécifiques pour caractériser les matériaux complexes, microstructurés et/ou viscoélastiques.

Pour présenter ce travail, ce mémoire sera composé de **trois chapitres**.

Le premier sera constitué d'un Curriculum Vitae présentant mon état civil, mes diplômes, un bilan de mes activités de recherche, un résumé de mes activités d'enseignement, les différentes responsabilités administratives que j'assure, les financements associés aux actions de recherche ainsi que la liste des publications et conférences depuis 1999.

Le deuxième chapitre, quant à lui, traitera des activités de recherche déjà menées et sera subdivisé en trois parties (voir page suivante).

Le troisième et dernier chapitre, présentera mes activités actuelles et les perspectives de recherche que j'envisage à présent.

L'**Annexe 1**, sera consacrée à une description succincte de la plateforme de Rhéologie mise en place avec le L2C (UMR CNRS 5221). Enfin, on trouvera en **Annexe 2**, un exemplaire des 8 publications que je considère comme étant les plus significatives des mes activités.

Concernant le chapitre 2, depuis mon arrivée au LAIN (Laboratoire d'Analyse des Interfaces et de Nanophysique, UMR CNRS 5011) et devenu l'IES (UMR CNRS 5214), mes activités de recherche ont été menées suivant deux axes : un dans la continuité des travaux menés de 1999 à 2002 (thèse) sur les combustibles nucléaires et un nouveau initié en 2005.

En effet, lors de ma thèse intitulée « caractérisation mécanique de combustibles nucléaires à fort taux de combustion par méthodes microacoustiques », les méthodes mises en place s'étaient avérées performantes, efficaces, robustes. Les modélisations par homogénéisation périodique avaient permis de faire un lien clair entre mesures ultrasonores, modules élastiques et microstructure. Cependant je manquais cruellement de points de mesure pour constituer une base de données suffisamment étendue et utilisable par les codes de calcul visant à prévoir le comportement à fort taux de combustion. Par ailleurs l'application des méthodes sur les combustibles autres qu'UO_2 n'avait pas pu être réalisée. Pour palier ces manques et définitivement valider les lois de comportement des combustibles nucléaires irradiés, j'ai poursuivi dans cette voie jusqu'à aujourd'hui. Ces travaux ont d'abord été menés avec le Commissariat à l'Energie Atomique par l'introduction d'un microscope acoustique à Cadarache. Ce dernier a permis de réaliser les premiers tests sur combustibles innovants non irradiés: UMo, HTR… Concernant les combustibles irradiés, la collaboration avec le centre Européen de Recherche ITU de Karlsruhe, initiée pendant ma thèse, a été poursuivie et renforcée. Aujourd'hui, grâce aux campagnes de mesures réalisées depuis 2004, à la mise en place définitive en cellule haute activité d'un microscope acoustique de dernière génération et à la formation de techniciens et ingénieurs de ITU à l'IES, ce microscope est devenu un outil de caractérisation standard des combustibles et des matériaux irradiés au sens large à ITU. Le système de mesure a été optimisé et permet maintenant d'évaluer le module élastique sans besoin préalable de la masse volumique. Autrement dit, le microscope peut être utilisé comme densitomètre sur les pastilles de combustibles. Cette activité de longue haleine, menée depuis 1999 en tandem avec G. Despaux aujourd'hui Professeur dans l'équipe et spécialiste des aspects électroniques des microscopes acoustiques constituera la première partie de ce chapitre : microscopie acoustique dédiée à l'étude des combustibles nucléaires irradiés.

Au-delà de ces activités effectuées « dans la continuité » sur matériaux céramiques durs, j'avais été attentif pendant ma thèse aux activités menées au LAIN par J.Y Ferrandis (maintenant IR CNRS au sein de l'équipe, avec qui je travaille systématiquement aujourd'hui sur tous les aspects viscoélastiques) concernant les matériaux mous étudiés par des méthodes utilisant des sondes résonantes : plâtre, goudrons, ciments, lait… Par ailleurs, au cours de mon travail de thèse j'avais réalisé des transducteurs plans pour analyser les pastilles de combustibles par échographie. Une analyse plus détaillée de la littérature montre que ces méthodes de « pulse écho » peuvent apporter plus d'informations qu'on ne peut le croire de façon très directe, assez simple à mettre en œuvre et pour des coûts raisonnables par rapport à d'autres méthodes. C'est pourquoi à partir de 2005, j'ai décidé de lancer une investigation plus poussée de ces approches en ondes longitudinales et transverses sur divers matériaux en relation avec le milieu agroalimentaire ou biomédical.

Ce travail, réalisé en grande partie au cours de thèses que j'ai co-encadrées sera l'objet des parties 2 et 3 de ce chapitre.

- *La partie n°2* traitera donc de la mise au point de méthodes ultrasonores utilisant des ondes longitudinales ou transverses pour la mesure des propriétés viscoélastiques des matériaux au voisinage de la température ambiante. Après validation des méthodes sur matériaux étalons (ce qui peut être compliqué en hautes fréquences par manque de données de référence), des applications très diverses seront présentées : mesure du taux d'humidité dans du miel en relation avec le point de gel, viscosité de jus de fruits, évaluation du taux de graisse et de fibrose dans des muscles malades…Tous ces résultats seront systématiquement mis en regard de ceux obtenus par méthodes plus classiques comme la rhéologie, les analyses optiques… mais souvent plus lourdes à mettre en œuvre et plus onéreuses.

- *La partie n° 3,* sera focalisée sur un travail effectué dans le cadre d'une ANR blanche (FiltraCOPPE) où l'IES était partenaire et où J-Y Ferrandis et moi-même étions responsables scientifiques de l'action pour l'équipe. L'objectif était la mise au point d'une méthode ultrasonore pouvant mesurer en ligne l'épaisseur d'un dépôt en cours de filtration. En fait, la méthode ultrasonore reste basée sur une approche échographique. Ainsi, de part cet aspect cette partie 3 est proche de la partie n° 2. J'ai choisi de la séparer car il ne s'agit pas ici de la recherche de propriétés viscoélastiques mais de propriétés dimensionnelles. Après validation de la méthode sur un système modèle (billes de verre en sédimentation) nous avons adapté la méthode sur le pilote de filtration. La méthode ultrasonore, simple d'utilisation s'est avérée très performante. Les résultats obtenus, comparés à d'autres, acquis par une méthode optique ont conduit à l'obtention de caractéristiques très fines des dépôts formés.

Concernant le chapitre 3 de ce mémoire (travaux en cours et perspectives), deux points seront évoqués pour les travaux en cours :

- *Viscosimètre à tube : vers une application biomédicale sur le sang : d*epuis 2011 j'ai commencé une étude concernant la mise au point de dispositifs ultrasonores à coût modéré pour l'analyse de la viscosité du sang en phase de coagulation ou de séchage. Je m'intéresse actuellement à la mise au point d'un viscosimètre utilisant directement le tube à essai de prélèvement. En fonctionnalisant ce tube, on peut parvenir à mesurer la viscosité de son contenu. De façon plus générale ce genre d'approche pourrait conduire à concevoir un viscosimètre ultra large bande (quelques kHz – plusieurs MHz). L'approche analytique simplifiée et le début de modélisation de la propagation des ultrasons dans ce tube à essais par éléments finis seront présentés.

- *Spectroscopie ultrasonore résonante*. Ce point, quant à lui pourra à première vue paraître un peu éloigné de ce qui a été présenté dans ce manuscrit car il s'agit de vibrations basses fréquences d'échantillons cubiques élastiques alors que ce manuscrit est plutôt focalisé sur des ondes propagatives hautes fréquences en milieux viscoélastiques. En fait, ce genre d'approche est tout à fait complémentaire des activités présentées dans le chapitre 2 puisqu'il permet d'avoir accès à des fréquences non accessibles par les méthodes échographiques. C'est pourquoi je m'intéresse à ce thème et que je le présente dans ce manuscrit.

C'est une action débutée en 2005 et qui aujourd'hui porte vraiment ses fruits. Convaincu depuis mon arrivé à l'IES que les capacités de l'équipe en caractérisation très locale des matériaux par microscopie acoustique pouvaient être complétées par des méthodes différentes de caractérisation plus macroscopiques, j'avais déposé et obtenu un projet jeune chercheur concernant les méthodes de spectroscopie ultrasonore résonante. Suite à ce projet et à l'achat ultérieur d'un vibromètre laser, un banc de mesure par spectroscopie ultrasonore résonante a été mis en place. Grâce ensuite à un financement d'un an obtenu auprès du Labex NUMEV j'ai pu travailler avec un post doctorant (R. Longo) de 2012 à 2013 pour optimiser ce banc, réduire les temps d'acquisition, permettre de réaliser des images des vibrations de la structure analysée. Ce travail réalisé en collaboration avec le LMGC (UMR CNRS 5508 équipe MAB) et appliqué à un matériau biologique complexe et microstructuré, le bois, a permis d'optimiser les codes de calcul pour résoudre le problème inverse (identification des constantes élastiques à partir des spectres de vibration et des déformées modales). Aujourd'hui, ce projet initié donc en 2005 a permis de se doter d'un outil de caractérisation très précis permettant à partir d'une seule mesure sur échantillon cubique unique d'obtenir les constantes élastiques d'un matériau anisotrope. Cette action vient d'être renforcée par le recrutement d'un professeur (E. Le Clézio) spécialiste de ces approches.

Dans le paragraphe « perspectives », je présenterai tout d'abord des travaux à court et moyen terme directement dans la suite de ce que j'ai présenté dans ce manuscrit : microscopie acoustique et combustibles HTR irradiés, imagerie haute fréquence de profondeur sur tube, nouvelles applications dans le domaine biomédical et l'agronomie…. Certaines de ces actions viennent de débuter et d'autres vont débuter très prochainement une fois les contrats avec les industriels finalisés, les doctorants recrutés… Pour finir, j'évoquerai les perspectives à plus long terme pour lesquelles je compte m'appuyer fortement sur les compétences de ma nouvelle équipe de recherche (M²A : Matériaux, Micro-capteurs et Acoustique) récemment constituée (Janvier 2014) par la fusion de mon ancienne équipe (MIRA : MIcro et Rhéo-Acoustique) avec une autre équipe de l'IES (MITEA : MIcro-capteurs Thermomécaniques et Electronique Associée) ayant des compétences en thermique, micro fluidique et dépôts de couches minces.

Chapitre 1

Présentation du candidat

Curriculum Vitae.

1. ETAT CIVIL

Nom : **LAUX.**

Prénoms : **Didier, Stéphane, Christian.**

Date de naissance : **26 / 02 / 76.**

Lieu de naissance : **Béziers.**

Nationalité : **française.**

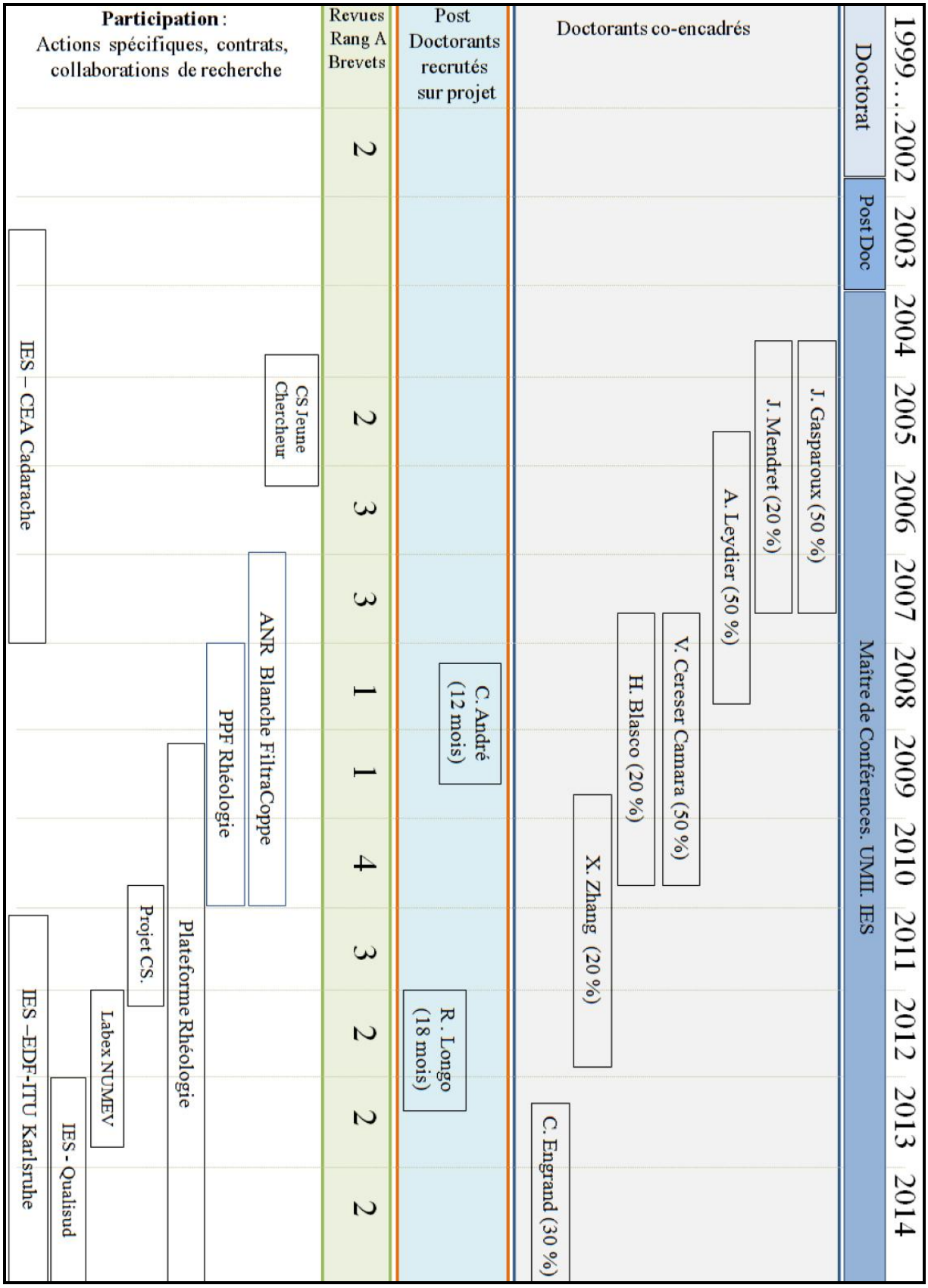
Situation Familiale **: marié, deux enfants.**

Adresse actuelle : **238 Avenue de l'Occitanie. Résidence Saint-Louis.**
Bâtiment A1. 34095 MONTPELLIER.

Numéro de téléphone : **06.20.84.10.07**

Adresse électronique : **didier.laux@univ-montp2.fr**

2. FICHE SYNTHETIQUE



3. CURSUS - DIPLOMES

- 2002 **: Doctorat** en électronique, optronique et systèmes. Université Montpellier 2. « Caractérisation mécanique de combustibles nucléaires à fort taux de combustion par méthodes microacoustiques » - Soutenance le 18 octobre 2002.

- 1999 : **DEA**. Concepts et Méthodes de la Physique. Université Montpellier 2.

- 1998 : **Maîtrise** de Physique. Université Montpellier 2.

- 1997 : **Licence** de Physique. Université Montpellier 2.

---

4. PARCOURS PROFESSIONNEL

- Septembre 1999 - Octobre 2002 : allocataire de recherche. Laboratoire d'Analyse des Interfaces et de Nanophysique, UMR CNRS 5011. Université Montpellier 2. « Caractérisation mécanique de combustibles nucléaires à fort taux de combustion par méthodes microacoustiques ».

- Novembre 2002 – Décembre 2002 : chercheur en Contrat à Durée Déterminée au Laboratoire d'Analyse des Interfaces et de Nanophysique, UMR CNRS 5011. Université Montpellier 2. « Caractérisation de membranes d'argile par méthodes micro-acoustiques ».

- Janvier 2003 – Décembre 2003 : post doctorat. CEA Cadarache. Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles : « Homogénéisation périodique et relocalisation des champs : application à la thermomécanique des combustibles RCG ».

- Décembre 2003 : recrutement sur le Poste MC347. Section 28 / 63.

- Depuis Février 2004 : maître de Conférences. Section 28. Université Montpellier 2. Département d'Enseignement de Physique. Institut d'Electronique du Sud, UMR CNRS 5214.

---

5. DOMAINES DE COMPETENCES

ACOUSTIQUE THEORIQUE
- Propagation, atténuation dans les solides et les fluides.
- Systèmes multi-couches.

CONTROLE NON DESTRUCTIF PAR ULTRASONS
- Microscopie acoustique, techniques échographiques locales, capteurs, spectroscopie ultrasonore résonante.

ACOUSTIQUE DES MILIEUX POREUX
- Modèles théoriques, aspect expérimental.

CARACTERISATION DE MATERIAUX MOUS : rhéoacoustique
- Polymères, Tissus biologiques.

MECANIQUE DES MILIEUX CONTINUS
- Elasticité, Viscoélasticité, Rhéologie.

TECHNIQUES DE CHANGEMENT D'ECHELLE EN THERMOMECANIQUE
- Techniques d'homogénéisation périodique et de relocalisation des champs.
- Application aux composites périodiques.

METHODE DES ELEMENTS FINIS
- Aspect théorique et utilisation (CASTEM).

TRAITEMENT DU SIGNAL
- Analyse fréquentielle des signaux, méthodes de déconvolution.

MATERIAUX DU NUCLEAIRE
- Propriétés thermomécaniques des combustibles et éléments du cœur : gaines, cuves…
- Cellules haute activité.

6. BILAN DES ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Vacations pendant le doctorat : 130 heures Equivalent TD.

IUT de Montpellier et IUT de Nîmes :
1 CM : électronique, filtres. TP : électricité, électronique, mécanique des fluides, optique.

Université Montpellier 2 :
TP : programmation (Labview).

Depuis ma nomination aux fonctions de Maître de conférences

Bilan des heures effectuées

Année Universitaire	CM	TD	TP	Total ETD	Service dû
2013 – 2014	58.5	94	31	213	192
2012 – 2013	64.5	85	38.5	220	192
2011 – 2012	64.5	133	52.5	282	192
2010 – 2011	25.5	142	47.5	228	192
2009 – 2010	25.5	98	69	205	192
2008 – 2009	25.5	119.5	68.5	203	192
2007 – 2008	25.5	98	108	208	192
2006 – 2007	25	123	63	203	192
2005 – 2006	25	73	136	201	192
2004 – 2005	37.5	95.5	80.5	205	192
2004 (recruté en Février)	0	57.5	60	98	96

Disciplines enseignées depuis mon recrutement :

Dynamique newtonienne. (L1). Depuis 2013. TD / CM.
Physique expérimentale (L1). 2004-2010. Cours intégré. TP. Projets.
Electricité. (L1). 2004. TP.
Thermodynamique physique (L1). Depuis 2004. TD / CM.

Electromagnétisme et optique (L2). 2004. TD.
Energétique (L2). 2003-2005. TD / CM .
Méthodes et outils de la physique (calcul numérique- MAPLE). 2005-2007. (L2). TP.

Acoustique physique (L3). Depuis 2011.
Acoustique physique et perception auditive (LPRO). Depuis 2009. CM / TD.
Projets tuteurés (L3) : éléments finis, viscosimètres, ultrasons, acoustique… Depuis 2007.
Optique, physique de la matière, semi-conducteurs. (L3). 2003-2006.TP.
Physique des réacteurs nucléaires. (LPRO). 2009-2010.

Physique et propagation des rayonnements. (M1). Depuis 2011.
Physique expérimentale. (IUFM). 2012.

Actions spécifiques :

- Participation récurrente à l'opération **d'accueil de Lycéens** pendant les TD et les CM.
- Participation depuis 2008 aux **ManipLab** : manipulations encadrées en laboratoire.
- Participation à la **Training School** : Acoustic, Ultrasonic and AFM Characterization of Wood mechanical properties. 21 – 25 Mai 2012. Partie enseignée : acoustic microscopy and critical angle reflectometry.
- Participation aux **JPO** (Journées Portes Ouvertes) de l'UM2. Année 2008.
- Encadrement d'élèves de classes préparatoires du lycée Joffre pour leur **TIPE**.

7. RESPONSABILITES PEDAGOGIQUES

- Référent / Super Référent Pédagogique de Licence de 2005 à 2012.
- Depuis 2008 responsable d'une Unité d'Enseignement de Thermodynamique à gros effectifs : 300 étudiants.
- Actuellement responsable de 6 unités d'enseignement du L1 au M1.

8. RESPONSABILITES ADMINISTRATIVES

- Membre élu du Conseil Scientifique de l'Université Montpellier 2. 2005 – 2008.

- Membre du comité de sélection pour la campagne de recrutement de Septembre 2009. Poste n° 377. Section 28.

- Membre du bureau de l'axe Systèmes-Modèles et Mesures du Labex NUMEV.

- Responsable adjoint du département Capteurs – Composants – Systèmes de l'IES depuis Juin 2012. Membre du conseil de Direction et du Conseil de Laboratoire.

9. ACTIVITES D'EXPERTISE

- Expertises (3) pour l'Agence Nationale de la Recherche.

- Rapporteur pour les journaux (6) : Ultrasonics, Surface and Colloids A, Food Research International, J.Exp.Botany, J.Testing and Evaluation.

---

10. ACTIVITES DE RECHERCHE

- *Période 1999 – Octobre 2002 : doctorat : caractérisation mécanique de combustibles nucléaires à fort taux de combustion par méthodes microacoustiques.*

De 1996 à 1999 un premier travail de thèse réalisé au sein du LAIN par Vincent Roque avait permis de réaliser une large bibliographie sur le sujet, de mettre en place certaines méthodes expérimentales et de faire un étalonnage partiel concernant l'influence de la porosité sur les vitesses ultrasonores dans UO_2 non irradié.

Mon travail de thèse qui concernait le combustible irradié s'est articulé autour des points suivants :

- Assurer la transition entre les mesures faites sur combustible non irradié et celles sur combustible irradié. Pour ce faire il a fallu installer une instrumentation spécifique (tête de microscope acoustique et micro-échographe) télé manipulable en cellule haute activité à ITU (Institut des Transuraniens) de Karlsruhe dans un délai bref pour commencer au plus vite les mesures.

- Compte tenu de la complexité du combustible irradié, j'ai défini une approche expérimentale rigoureuse pour n'étudier que les paramètres pertinents (porosité, inclusions, solutions solides). C'est la raison pour laquelle, des modèles de propagation des ultrasons en milieux multiphasés ont été étudiés, programmés et utilisés pour évaluer l'atténuation des ultrasons et choisir des fréquences adaptées.

- Pour étudier une zone particulière fortement poreuse de petites dimensions en périphérie des pastilles de combustible et donc en contact avec la gaine (la zone « Rim »), il a fallu mettre au point une nouvelle technique expérimentale plus locale : la micro défocalisation. Obtenir les propriétés mécaniques de cette zone était fondamental, puisque l'interaction pastille - gaine en dépend fortement (ruptures de gaines, pollution du circuit primaire…).

- Pour obtenir le maximum d'informations sur les signaux ultrasonores, j'ai mis en œuvre un système d'acquisition des données en module et en phase. Après enregistrement des données relatives aux ondes de Rayleigh, Lamb, ou Sezawa j'ai étudié et programmé des algorithmes permettant de séparer ces différentes ondes (déconvolution déterministe, déconvolution aveugle, analyse en composantes principales…). Ceci a conduit à réduire la

zone analysée sur l'échantillon et a donc permis d'étudier des zones de faibles dimensions (environ 100 µm) à une fréquence voisine de 150 MHz ce qui est impossible avec les méthodes classiques.

- Grâce au système expérimental introduit en cellule haute activité, aux logiciels d'acquisition et de traitement du signal conçus, j'ai pu exploiter de façon complète les résultats expérimentaux obtenus sur des combustibles irradiés dans le cadre du projet international HBRP (High Burnup Project).

- *Période Octobre 2002 – Décembre 2002 : chercheur (Contrat à Durée Déterminée).Caractérisation de membranes d'argile par méthodes micro-acoustiques.*

Les méthodes ultrasonores dédiées à l'étude de la porosité dans les combustibles ayant prouvé leur apport, j'ai poursuivi mes travaux concernant l'influence de la porosité sur les céramiques par l'analyse de membranes d'argile réalisées à Fès. Pour générer les pores dans ce type de membranes, du charbon est mélangé à l'argile. A la cuisson, le charbon brûle, créant des porosités. Il est donc utilisé comme porogène. Si à priori il existait une corrélation directe entre taux de charbon et taux de porosité, il apparaissait que certaines membranes contenant de fort taux de charbon présentaient des comportements non attendus en filtration.

J'ai mis au point un banc de mesure de vitesses ultrasonores dans ces membranes. La mesure des vitesses ultrasonores a rapidement montré qu'à fort taux de charbon, la porosité attendue n'était pas atteinte. Ces mesures ont été confirmées par pesée hydrostatique. A l'issue de cette étude, une corrélation (vitesse des ultrasons / porosité réelle) a été proposée. Une des conclusions principales de ce travail était que le protocole expérimental, simple et rapide pouvait constituer un outil de caractérisation très utile après cuisson des membranes.

- *Année 2003 : post doctorat : Commissariat à l'Energie Atomique (CEA Cadarache) : homogénéisation périodique et relocalisation des champs : application à la thermomécanique des combustible RCG.*

Compte tenu de la complexité toujours croissante des systèmes mécaniques étudiés et des phénomènes physiques à considérer (thermique, viscoplasticité…), les calculs par éléments finis sont souvent très lourds et même parfois impossibles à réaliser. Par exemple, la modélisation directe et complète d'un matériau poreux reste impossible. En effet, il est totalement illusoire de mailler chaque pore et de prévoir un comportement viscoplastique sous l'effet de la température ou d'une irradiation.

C'est pourquoi depuis plusieurs années, les chercheurs essaient de mettre en place des techniques de changement d'échelle qui permettent de reproduire le comportement thermique et viscoplastique des matériaux complexes (composites par exemple) en ne travaillant que sur une partie du système (volume élémentaire de référence).

Jusqu'à présent, ces méthodes nommées « méthodes d'homogénéisation » permettaient de trouver un comportement moyen de la structure mais ne reproduisaient pas tous les détails au niveau des hétérogénéités. Par exemple, on pouvait obtenir des lois liant les constantes élastiques au taux de porosité mais il était délicat d'évaluer les contraintes locales au niveau des pores.

Depuis peu, des méthodes dites de « relocalisation des champs thermo mécaniques » donnent des résultats prometteurs.

Mon post doctorat a consisté à étudier d'un point de vue théorique ces méthodes puis à les appliquer à des combustibles composites envisagés pour le futur par le CEA.

Compte tenu de la spécificité des combustibles, il a d'abord fallu étendre les méthodes classiques d'homogénéisation habituellement appliquées aux constantes élastiques et à la conductivité thermique à des paramètres moins étudiés dans la littérature. J'ai donc développé une approche théorique particulière pour « homogénéiser » le coefficient de dilatation thermique et le gonflement (ce gonflement est caractéristique des combustibles irradiés et est dû à l'apparition de produits de fission gazeux).

Dans un second temps, les techniques de relocalisation des champs ont été développées et appliquées avec succès aux combustibles du futur.

Grâce à ce travail il a été possible de reproduire le comportement thermo-élastique des structures type nid d'abeilles multiphasées en ne travaillant que sur une seule alvéole, ce qui a permis de diminuer considérablement les temps de calcul.

Les logiciels développés par éléments finis ont été utilisés au CEA pour prédire le comportement thermo-élastique des combustibles du futur. Ceci a permis en particulier de réaliser rapidement des études paramétriques et d'orienter le choix des matériaux.

- *Depuis 2004 : ultrasons et milieux complexes.*

Les activités de recherche que je mène actuellement au sein de l'équipe MIRA de l'IES à l'Université Montpellier 2 sont focalisées de manière générale sur la mise au point de techniques ultrasonores pour la caractérisation de matériaux complexes viscoélastiques et/ou microstructurés. L'idée est de se doter de méthodes d'analyse multi-échelles à la fois en domaine élastique et visqueux.

Dans ce cadre, 3 actions ont été menées en parallèle depuis mon recrutement :

- Microscopie acoustique dédiée à l'étude des combustibles nucléaires irradiés.

- Méthodes échographiques spécifiques de caractérisation de matériaux complexes : viscoélastiques et/ou microstructurés.

- Spectroscopie ultrasonore résonante.

a – Microscopie acoustique dédiée à l'étude des combustibles nucléaires irradiés.

Depuis la fin de ma thèse, le travail sur les combustibles s'est poursuivi. Diverses mesures sur des combustibles autres que UO_2 et MOX : combustibles UMo, TRISO par exemple ou sur des matériaux de gainage (Zircaloy, céramiques SiC, TiC, …) ont permis de montrer que la microscopie acoustique pouvait être un outil de caractérisation des matériaux irradiés au sens large. En ce qui concerne les combustibles UO_2 et MOX des centrales REP, la collaboration avec EDF et ITU Karlsruhe s'est poursuivie et intensifiée pour combler le manque de données à très fort taux de combustion et installer définitivement un microscope de dernière génération à ITU. Des techniciens et ingénieurs de ITU sont par ailleurs venus se former à la microscopie acoustique à l'IES. Le recrutement d'un doctorant est en cours pour maintenant utiliser le système pour étudier des combustibles HTR / TRISO irradiés.

b – Méthodes échographiques spécifiques de caractérisation de matériaux complexes : viscoélastiques et/ou microstructurés.

Si pendant de nombreuses années l'équipe MIRA, a essentiellement axé sa recherche sur les matériaux « durs », et sur la microscopie acoustique, des activités avaient débuté concernant les matériaux viscoélastiques étudiés par des méthodes utilisant des sondes résonantes. Pour compléter ces approches j'ai initié la mise en œuvre de méthodes échographiques spécifiques utilisant des ondes L ou T sur divers matériaux en relation avec le milieu agroalimentaire ou biomédical.
L'objectif ici n'est bien-sûr pas de supplanter les méthodes échographiques classiques utilisées déjà mais de s'adapter pour l'étude de systèmes pour lesquels les moyens conventionnels voient leur limites : petits échantillons, analyse de faible volumes, analyse en ligne…

c – Spectroscopie ultrasonore résonante.

Contrairement aux deux points précédents qui utilisent plutôt des méthodes hautes fréquences nécessaires pour les mesures locales sur les combustibles, et indispensables sur les matériaux viscoélastiques pour travailler à l'ambiante, cette partie est basée sur l'utilisation des fréquences propres de vibration d'échantillons plutôt autour de la dizaine à la centaine de kHz. Grâce à la connaissance des fréquences de résonance et des déformées modales, il est à priori possible après résolution du problème inverse d'identifier les constantes élastiques du matériau analysé en une seule mesure.

Après avoir mis en place un banc complet de spectroscopie couplant mesure des fréquences de résonance et extraction des déformées modales, une étude a été lancée sur un matériau biologique complexe et microstructuré par excellence, le bois. Ce travail en partie financé par le Labex NUMEV en collaboration avec le LMGC (UMR CNRS 5508 équipe MAB) est renforcé aujourd'hui par le recrutement d'un professeur spécialiste de ces approches. Une thèse en cotutelle IES-LMGC-Mines d'Alès débute cette année.

11. ENCADREMENTS

Doctorants (thèses soutenues : 6)

V. Cereser Camara. Piézorhéomètres pour la caractérisation large bande des propriétés viscoélastiques de matériaux au voisinage de la température ambiante. Soutenance le 10 Juillet 2010. Encadrement : 50 %.

A. Leydier. Conception d'un instrument ultrasonore haute fréquence pour la caractérisation de tissus biologiques sains et pathologiques. Soutenance le 20 Juin 2008. Encadrement : 50 %.

J. Gasparoux. Etude Rhéoacoustique de gels Polymères Polydiméthylsiloxane. Soutenance le 2 Mai 2007. Encadrement : 50 %.

H. Blasco. Méthodes acoustiques pour caractériser les propriétés mécaniques des muscles : approche fondamentale sur le tissu musculaire de souris. Vers une application clinique pour la dystrophie musculaire de Duchenne. Soutenance le 9 Décembre 2010. Encadrement : 20 %.

X. Zhang. Etude du vieillissement thermique de revêtements de peinture par réflectométrie ultrasonore. Soutenance le 18 Décembre 2012. Encadrement : 20 %.

J. Mendret. Mise au point de méthodes de caractérisation du colmatage de membranes : application à la caractérisation in situ d'un dépôt particulaire en ultrafiltration frontale en lien avec les performances du procédé. Soutenance le 30 Novembre 2007. Encadrement : 20 %.

Doctorants (thèses en cours : 1)

C. Engrand. Instrumentation et traitement du signal pour la quantification de la souffrance cardiaque per et post opératoire. Début Octobre 2013. Encadrement : 30 %.

Stagiaires (12)

- *Niveau M2 (4):*

F. Faure. Détermination d'un paramètre ultrasonore pertinent pour la caractérisation du phénomène de dessiccation d'une goutte de sang humain. Année 2012-2013.

E. Rippoll. Caractérisation de la mangue par une méthode échographique ultrasonore pour différents niveaux de maturité du fruit : effets de la teneur en sucre et de la fermeté de la mangue sur la vitesse et l'atténuation des ultrasons. Année 2010-2011.

H. Blasco. Caractérisation dimensionnelle et mécanique de dépôts par méthodes ultrasonores. Année 2006-2007.

V. Cereser Camara. Mise en place d'un réflectomètre ultrasonore et application à la caractérisation de matériaux complexes. Master 2 recherche. Année 2006-2007.

- *Niveau M1 (4):*

F. Faure. Etude de faisabilité de la caractérisation des propriétés viscoélastiques du sang avant et pendant la cascade de coagulation par des méthodes ultrasonores. Année 2011- 2012.

T. Diouf. G. Espitalier. J.Fougeirol. Caractérisation viscoélastique de milieux continus par méthodes ultrasonores. Année 2007-2008.

S. Turco. Traitement du signal pour signatures acoustiques sur une large gamme de fréquences. Année 2004-2005.

A. Xiong. Réflectométrie ultrasonore. Année 2003-2004.

- *2ième année d'IUT et Licence (4):*

L. Liebart. Etude et développement d'un viscosimètre ultrasonore. Année 2012-2013.

L. Adolphe. Caractérisation et différenciation rhéoacoustique de caoutchouc naturel et synthétique. Année 2009-2010.

D. Mastalerz. Impact du fluide suspendant sur les caractéristiques rhéopectiques des suspensions d'amidon de blé. Année 2008-2009.

X. Seguin. Mesure de la célérité d'ondes ultrasonores dans des solutions sucrées. Année 2005-2006.

---

12. FINANCEMENTS RELATIFS AUX DIVERSES ACTIONS

1. Caractérisation mécanique de combustibles nucléaires par méthodes microacoustiques. Convention de recherche . UM2 – EDF R&D. 1999 – 2002.

Cette étude visait à mettre au point des méthodes ultrasonores aptes à mesurer les propriétés mécaniques de combustibles irradiés.

2 rapports intermédiaires et un rapport final pour le programme international HBRP. (Document EDF HT-25/02/053/A. Document interne. Confidentiel : D. Laux, D. Baron, G. Despaux. Projet international HBRP. Mesure des constantes élastiques sur UO_2 et UO_2+5 % Gd du matériau non irradié jusqu'à 100 GWj/tU. Mars 2003.)

2. Propriétés mécaniques des composites. Simulation par éléments finis et vérification expérimentale par techniques acoustiques. Projet Jeune chercheur. UM2. 2004-2005. D. Laux, Jean-Yves Ferrandis (IES), G. Levêque (IES), J.M.Gatt (CEA).

En alliant mes compétences en simulation par éléments finis de la mécanique des composites acquises pendant mon post doctorat au CEA à celles concernant les méthodes de

caractérisation multi-échelles, j'ai proposé dans ce projet une étude d'un composite à fibres cylindriques. Cette étude à permis de montrer le grand intérêt des méthodes de spectroscopie ultrasonore résonante et a motivé l'acquisition ultérieure d'un vibromètre laser pour l'étude des vibrations de matériaux hétérogènes. Ces travaux se poursuivent aujourd'hui sur un matériau biologique hétérogène : le bois (Action Labex NUMEV 2012- 2013)

1 rapport final remis au Conseil Scientifique de l'UM2 en Janvier 2005.

3. ANR FiltraCoppe 2007 - 2011:

Pour mieux comprendre la formation et la croissance de dépôts en cours de filtration de liquides, nous avons collaboré avec le LISBP de Toulouse dans le cadre d'une ANR Blanche FiltraCoppe. Partenaires de cette ANR portée par C. Cabassud à Toulouse, nous avons mis au point une méthode ultrasonore échographique permettant en ligne de mesurer l'épaisseur du dépôt en formation. Les résultats ont été confrontés à ceux mesurés par triangulation optique.

Plusieurs rapports scientifiques, d'activité ou de protocoles intermédiaires. Un rapport final.

4. Plan Pluri Formation : rhéologie et plasticité des matériaux hétérogènes mous. N° 20071656 . P.Tordjeman- D. Laux. Période 2007 – 2010 :

Ce programme pluri-formation que j'ai géré avec P.Tordjeman avait pour objectif de fédérer les compétences de plusieurs laboratoires autour d'une thématique commune : la « Rhéologie des matériaux et fluides complexes ». De 2007 à 2010 les actions se sont organisées autour des thématiques suivantes : Instabilités de fracture et d'écoulement de matériaux hétérogènes mous, Relaxation de contrainte et écoulement de systèmes colloïdaux encombrés, Fluidique et transition d'échelle, Chimie des polymères à l'état fondu, Etude des propriétés viscoélastiques du bois de réaction. Des tables rondes ainsi qu'un colloque ont été organisés. La synergie créée par ce PPF a aussi permis de regrouper les moyens expérimentaux en rhéologie de deux laboratoires : le L2C et l'IES au sein d'une plateforme de Rhéologie. Un assistant ingénieur du L2C (Jean-Marc Fromental) assure le bon fonctionnement et la maintenance du matériel présent sur cette plateforme (Voir Annexe 1).

Un rapport final (D. Laux, P.Tordjeman) a été transmis le 21 Décembre 2010 au Conseil Scientifique de l'UM2.

5. Etude de combustibles nucléaires par microscopie acoustique hautes fréquences. Contrat 435 P du 23/03/2005 au 22/03/2007 conclu avec le CEA Cadarache.

Dans le cadre de cette action un microscope a été introduit au CEA de Cadarache pour l'étude de combustibles innovants comme les plaques UMo et les particules TRISO.

6. Du caoutchouc naturel aux systèmes modèles de la matière molle. Structure et propriétés mécaniques. Appels à projets du conseil scientifique. Année 2010.

Ce travail en collaboration avec P. Menut et F. Bonfils (UMR IATE- CIRAD) a consisté à appliquer les méthodes rhéoacoustiques mises au point dans le cadre des thèses de J. Gasparoux et V. Cereser Camara au caoutchouc naturel pour analyser les différences potentielles du caoutchouc naturel par rapport au caoutchouc synthétique autour de la transition α.

7. Spectroscopie ultrasonore résonante et méthodes echographiques : application à un matériau biologique anisotrope et hétérogène, le bois. Action financée de Janvier 2012 à Janvier 2013 par le Labex NUMEV. Recrutement d'un post doctorant : R. Longo.

Ce travail a permis la mise en place au sein de l'équipe d'un banc de mesure complet de spectroscopie ultrasonore résonante, d'optimiser le système et la résolution du problème inverse. L'application au bois a permis de montrer que le système est efficace sur ce matériau hétérogène. Les travaux ont été présentés aux 2 colloques du Labex NUMEV.

8. Contrats IES – EDF – ITU.

N° 11D19001. Du 11/04/2011 au 11/04/2014. IES-EDF.
N°11L19001KARDE. Du 11/06/2011 au 11/06/2014. IES – CEE/JRC/ITU Karlsruhe.

Grâce à ces deux actions, un microscope acoustique a été introduit de façon définitive en cellule haute activité en Allemagne. Depuis, un contrat est en cours pour assurer le suivi, la maintenance de l'appareil, et la formation de techniciens et ingénieurs. Dans ce cadre, les manipulations se sont poursuivies sur combustibles irradiés.

9. Contrat de collaboration de recherche IES (UM2) – Qualisud (CIRAD-UM1-UM2) : Utilisation des ultrasons pour la caractérisation des fruits entiers et des jus de fruits. Depuis 2012.

Cette collaboration vise à étudier les propriétés viscoélastiques des fruits et jus de fruits au cours de leur processus de maturation ou de conditionnement. Les travaux portent essentiellement sur l'eau de coco, le jus de mangue et les mangues.

---

13. PRODUCTION SCIENTIFIQUE : synthèse

Articles de recherche dans des revues internationales (24)

1. D. Laux, B. Cros, G. Despaux, D. Baron. Ultrasonic study of UO_2: effects of porosity and grain size on ultrasonic attenuations and velocities. Journal of Nuclear Materials. 300 (2-3) (2002) 192-197.

2. D. Laux, G. Despaux, F. Augereau. Improvement of the minimal characterization size available by acoustic microscopy for mechanical parameters evaluation. European Physical Journal. Applied Physics. 17 (2002) 163-169.

3. J.-M. Gatt, Y. Monerie, D. Laux, D. Baron. Elastic behaviour of porous ceramics: application to nuclear fuel materials. Journal of Nuclear Materials. 336 (2005) 145-155.

4. D. Laux, F.Augereau, G. Despaux. Ultrasonic assessment of coatings dispersion curves by microdefocusing. European Physical Journal. Applied Physics. 32 (2005) 25-28.

5. D. Laux, J. Y. Ferrandis, J. Bentama, M. Rguiti. Ultrasonic investigation of ceramic clay membranes. Applied clay science. 32 (2006) 82-86.

6. J. Mendret, C. Guigui, C. Cabassud, N. Doubrovine, P. Schmitz, P. Duru, J.-Y. Ferrandis, D. Laux. Development and comparison of optical and acoustic methods for in situ characterisation of particle fouling. Presented at Euromembrane 2006. 24-28. Sept. 2006-Giardini-Naxos-Italy. Desalination. 199 (1-3) (2006) 373-375.

7. D. Laux, J.Y. Ferrandis, G. Leveque, J.M. Gatt. Periodical homogenisation technique and experimental comparison using acoustic microscopy and resonant ultrasonic spectroscopy. Ultrasonics 45 (2006) 104-112.

8. F. Augereau, D. Laux, L. Allais, M. Mottot, C. Caes. Ultrasonic measurement of anisotropy and temperature dependence of elastic parameters by a dry coupling method applied to a 6061- T6 alloy. Ultrasonics 46 (2007) 34-41.

9. G. Lévêque, E. Rosenkrantz, D. Laux. Correction of diffraction effects in sound velocity and absorption measurements. Measurement science and technology 18 (2007) 3458-3462.

10. J. Gasparoux, D. Laux, J.Y. Ferrandis, J. Attal, P. Tordjeman. Large frequency bands viscoelastic properties of honey. Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics. 153 (2008) 46-52.

11. D. Laux, G. Levêque, V. Cereser Camara. Ultrasonic properties of water / Sorbitol solutions. Ultrasonics 49 (2009) 159-161.

12. V. Cereser Camara, D. Laux. Moisture content in honey determination with a shear ultrasonic reflectometer. Journal of Food Engineering. 96 (2010) 93-96.

13. V. Cereser Camara, D. Laux. High frequency shear ultrasonic properties of Water / Sorbitol solutions. Ultrasonics. 50 (2010) 6-8.

14. V. Cereser Camara, D. Laux , O. Arnould. Enhanced multiple ultrasonic shear reflection method for the determination of high frequency viscoelastic properties. Ultrasonics 50 (2010) 710-715.

15. D. Laux, H. Blasco, J.Y. Ferrandis, G. Hugon, G. Despaux, A. Leydier, D. Mornet. In vitro mouse model in Duchenne muscular dystrophy diagnosis using 50-MHz ultrasound waves. Ultrasonics. 50 (2010) 741-743.

16. C. Andre, D. Laux, J.Y. Ferrandis, H. Blasco. Real-time analysis of the growth of granular media by an ultrasonic method: Application to the sedimentation of glass balls in water. Special issue of STPMF symposium 2009. Powder Technology 208 (2011) 301-307.

17. D. Laux, V. Cereser Camara, E. Rosenkrantz. α - relaxation in honey study versus moisture content : high frequency ultrasonic investigation around room temperature. Journal of Food Engineering. 103 (2011) 165-169.

18. P. Loulergue, C. André, D.Laux, J.-Y. Ferrandis, C. Guigui, C. Cabassud. In-situ characterization of fouling layers: which tool for which measurement? Presented at the AMS6/IMSTEC10, Sydney Australia, November 22–26, 2010. Desalination and water treatment. 34 (2011) 156-162.

19. D. Laux, D. Baron, G. Despaux, A. I. Kellerbauer, M. Kinoshita. Determination of High Burn-up nuclear fuel elastic properties with acoustic microscopy. Journal of Nuclear Materials. 420 (2012) 94-100.

20. R. Longo, T. Delaunay, D. Laux, M. El Mouridi, O. Arnould, E. Le Clézio. Wood elastic characterization from a single sample by resonant ultrasound spectroscopy. Ultrasonics 52 (2012) 971-974.

21. M. Valente, D. Laux, A. Prades. Potential use of physical measurememnts including ultrasound for a better mango fruit quality characterization. Journal of Food Engineering. 116 (2013) 57-64.

22. D. Laux, M. Valente, J.-Y. Ferrandis, N. Talha, O. Gibert, A. Prades. Shear viscosity investigation on mango juice with high frequency longitudinal ultrasonic waves and rotational viscosimetry. Food biophysics. 8(4) (2013) 233-239.

23. D. Laux, W. de Weerd, D. Papaioannou, S. Kitajima, V.V. Rondinella, G. Despaux. Scanning acoustic microscope for mechanical characterization and density estimation of irradiated nuclear fuel. Présenté au congrès EMRS Spring Meeting 2013. (In press) : Progress in Nuclear Energy.

24. D. Laux, O. Gibert, J-Y. Ferrandis, M. Valente, A. Prades. Ultrasonic evaluation of coconut water shear viscosity. Journal of Food Engineering. 126 (2014) 62-64.

Brevets (1)

1. E. Rosenkrantz, G. Lévêque, J.Y. Ferrandis, D. Laux, D. Baron, *Capteur acoustique de mesure la pression et/ou de la masse molaire d'un gaz dans une cavité cylindrique et procédé de mesure correspondant / Method for measuring the pressure and/or molar mass of a gas in a housing, and corresponding measurement assembly*, 2007, patent number : FR2911961 A1 & WO2008095793 A1, Assignee: EDF, CNRS, UM2.

Articles d'enseignement dans des revues francaises (1)

1. D. Laux, P. Barate, T. Guillet, S. Juillaguet, L. Konczewicz, T. Taliercio. Initiation à l'analyse et à la communication scientifique par la mise en place de projet tuteurés en L3 Physique à l'Université Montpellier 2. J3eA. 8 (2009) 1021. ISSN. 1638-1963. EDP Sciences.

Chapitres de livres et articles dans des collections scientifiques (3)

1. D. Laux, J.-Y. Ferrandis, V. Cereser Camara, H. Blasco, M. Valente. High Frequency Ultrasonic Techniques Dedicated to Food Physical Properties Assessment. New Topics in Food Engineering. ISBN: 978-1-61209-599-8 (2012).

2. D. Laux, G. Despaux, W. de Weerd, M. Laurie, V.V. Rondinella. Microscope acoustique haute fréquence pour l'étude des combustibles nucléaires et matériaux irradiés. Techniques de l'Ingénieur. A paraître, sous presse. (2014).

3. D.Laux. Chapitre dans l'ouvrage : Droplets Wetting and Evaporation. Chapter 5. External Forces Influence. Ultrasonic Waves. Accepté. A paraître. Juillet 2014. Elsevier.

Articles dans des revues d'actualités scientifiques (1)

1. La rigidité des combustibles nucléaires examinée au microscope. Magazine La Recherche. N°474. Page 30.

Autres : notes internes CEA (2), EDF (1) *(Documents internes. Confidentiel)*

1. D. Laux, J.-M. Gatt. Méthodes locales de caractérisation mécanique. Microacoustique et micro-indentation. Potentialités dans l'étude des combustibles et des matériaux du nucléaire.

2. D. Laux, J.-M. Gatt. Homogénéisation périodique et relocalisation de champs. Application au comportement thermomécanique des combustibles du futur à matrice inerte de type RCG Cer /Cer, Nid d'abeilles.

3. D. Laux, D. Baron, G. Despaux. Note EDF HT-25/02/053/A. Projet international HBRP. Mesure des constantes élastiques sur UO_2 et UO_2+5 % Gd du matériau non irradié jusqu'à 100 GWj/tU. Mars 2003.

Conférences internationales avec actes et comité de lecture (25)

1. D. Laux, G. Despaux, D. Baron, J. Spino. Mechanical characterization of irradiated fuel materials with local ultrasonic methods. 7ième conférence internationale sur le combustible CANDU. Sept. 2001. Kingston, Ontario, Canada.

2. D. Baron, D. Laux, G. Despaux, J. Spino. Mechanical characterization of irradiated fuel materials with local ultrasonic methods. Congrès Ans Topfuel 2003. March 16 -19, Würzburg Germany.

3. D. Baron, D. Laux, G. Despaux. Mechanical characterization of irradiated fuel materials with local ultrasonic methods. International OECD / NEA. AIEA Seminar on Pellet Clad Interaction in water reactor fuels. Mars 2004. Aix en Provence.

4. V. Basini, F. Charollais, D. Rochais, D. Helary, S. Jouannigot, D. Laux, P. Guillermier. New techniques dedicated to the characterization of innovative fuels. ARWIF 2005. 16-18 February 2005 - Pollard Auditorium, Oak Ridge, Tennessee, USA.

5. D. Laux, G. Despaux, F. Augereau, J. Attal, D. Baron, J.M. Gatt, V. Basini, P. Chantoin, J.-M. Saurel. Ultrasonic methods appropriate for further progress in nuclear materials examination. Ultrasonic Measurement of High Burn-up Fuel Elastic Properties WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support. 6th international conference, Albena, Bulgaria. 18-23 September 2005.

6. D. Laux, G. Despaux, D. Baron, F. Augereau, V. Basini, J.M. Gatt. 9th international conference on Candu fuel. 2005, Septembre 20 - 23. Ramada Bay, Belleville, Ontario, Canada. Nuclear fuel elastic properties : application of local non destructive acoustic methods on UO_2, UMo, HTR fuels.

7 . D. Baron, R. Masson, J.-M. Gatt, J. Spino, D. Laux. Evolution of the Nuclear Fuel Mechanical properties with Burn-up. An extensive European Experimental Program. 9th international conference on Candu fuel. 2005, Septembre 20 - 23. Ramada Bay, Belleville, Ontario, Canada.

8. D. Baron, R. Masson, J.M. Gatt, J. Spino, D. Laux. Evolution of the Nuclear Fuel Mechanical properties with Burn-up. An extensive European Experimental Program. 2005 Water Fuel Performance JNS-ENS-ANS . October 2-6, 2005 Kyoto, Japan.

9. D. Staicu, V.V. Rondinella, T. Wiss, J. Jonnet, D. Papaioannou, M. Kinoshita, D. Baron, D. Laux, A. Sasahara, T. Sonoda, S. Kitajima.Evolution of the thermophysical properties of UO_2 fuel as a function of burn-up, Topfuel International Meeting on LWR Fuel performance, Salamanca, Spain 22-26 October 2006.

10. D. Laux, A. Leydier, J.-Y. Ferrandis, J. Mathieu, K. Hnia, D. Chazalette, G. Hugon, G. Despaux, D. Mornet. Bio acoustical and bio mechanical methods for mechanical study of soft tissues. 5th world congress of biomechanics. July 29 – August 4. 2006. Munich. Abstracts published in Journal of biomechanics. Vol. 39. S1. ISSN 0021-9290.

11. A. Leydier, D. Laux, J.-Y. Ferrandis, G. Despaux. Specific acoustical and mechanical method applied to the soft tissues characterization. Poster. 2007 ICU International Congress on Ultrasonics. April 9 - 11, 2007, Vienna University of Technology, Vienna, Austria.

12. F. Augereau, D. Laux, G. Despaux. Aging detection for simulated nuclear glasses using ion-implantation by high frequency acoustic microscopy. 2007 ICU International Congress on Ultrasonics. April 9 - 11, 2007, Vienna University of Technology, Vienna, Austria.

13. A. Leydier, K. Hnia, D. Laux, G. Hugon, J. Mathieu, J.-Y. Ferrandis, D. Chazalette, G. Despaux, D. Mornet. A new high frequency ultrasonic indentation method dedicated to muscular dystrophies. 19th International Congress on Acoustics, Madrid, Septembre 2007.

14. T. Delaunay, D. Laux, J.-Y. Ferrandis. Elastic constants identification of anisotropic composite rectangular parallelepipeds. Acoustic's 2008. International conference. 29 Juin- 4 Juillet 2008. Paris.

15. D. Laux, H. Blasco, J.-Y. Ferrandis, J. Mendret, C. Guigui, C. Cabassud, P. Schmitz. Particle deposit formation during filtration characterisation using ultrasonic waves. Acoustic's 2008. International conference. 29 Juin- 4 Juillet 2008. Paris.

16. V. Cereser Camara, D. Laux, G. Despaux, D.Baron. Ultrasonic critical angle reflectometry applied to porous nuclear fuel mechanical characterization. Acoustic's 2008. International conference. 29 Juin- 4 Juillet 2008. Paris.

17. D. Laux, V. Cereser Camara, G. Despaux, D. Baron. Nuclear Fuel Performance Assessment With Ultrasonic Critical Angle Reflectometry. 10th International conference on Candu Fuel. Ottawa. 5-8 Octobre 2008.

18. F. Augereau, D. Laux, E. Rosenkrantz, G. Despaux, J-Y. Ferrandis, D. Baron, D. Fourmentel, M. Dierckx. Physical properties measurement of fuel rod elements in radiative environment with acoustic probes. NUMAT 2010. Karlsruhe 4-7 Octobre 2010.

19. P. Loulergue, C. Guigui, C. Cabassud, C. André, D. Laux, J.-Y. Ferrandis. In-situ characterization of fouling layers: which tool for which measurement? IMSTEC 2010. Sydney. 22-26 Novembre 2010.

20. D. Laux, V. Cereser Camara, E. Rosenkrantz, J-Y. Ferrandis. Ultrasonic sensing of Honey Quality and Correlation To Differential Scanning Calorimetry Experiments. 2011 CIGR International Symposium. Nantes April 18-20, 2011. Poster + communication de 4 pages.

21. W. de Weerd, G. Despaux, D. Laux, A. Kellerbauer, V.V. Rondinella,C.T. Walker, D. Papaioannou, F. Augereau. Scanning Acoustic Microscope: An Advanced Technique for the Mechanical Characterization of Irradiated Nuclear Fuel. Hotlab 2011. Smolice. Slovakia. 23-27 May 2011.

22. M. Valente, D. Laux, A. Prades. Changes of ultrasound characteristics of mango juice during fruit ripening. International conference of Agricultural Engineering. 8-12 July 2012. Valencia. Spain.

23. F. Augereau, D. Laux, G. Despaux, E. Rosenkrantz, G. Lévêque, J.-Y. Ferrandis. IES skills for ultrasonic innovative instrumentation in hot labs. 49th Conference on Hot Laboratories and Remote Handling. HOTLAB 2012 . 24-26 Nov 2012. Marcoule.

24. D. Laux, J-Y.Ferrandis, M.Valente, A. Prades. Advanced Rheo-Acoustic techniques for food structure investigation. Effost Annual Meeting. 20-23 November. 2012. Montpellier. Corum.

25. D. Laux, W de Weer, D. Papaioannou, V. Rondinella, G. Despaux. Scanning acoustic microscope and mechanical characterization of irradiated nuclear fuel. EMRS Spring Meeting 2013. 27-31 Mai 2013. Strasbourg.

26. D. Laux, J.-Y. Ferrandis, F. Faure. Ultrasonic study of blood evaporation. 1st International Workshop on Wetting and evaporation : droplets of pure and complex fluids. Marseille. 17 – 20 Juin 2013. Poster.

Conférences nationales avec actes et comité de lecture (11)

1. F. Augereau, G. Despaux, D. Laux. Mesure locale des propriétés mécaniques de surface par microscopie acoustique. Congrès SF2M. Saint-Nazaire. 22.23 Mars 2001.

2. G. Despaux, C. Fasolo, J. Duwattez, D. Laux, Utilisation de Labview pour une initiation attractive à l'EEA en DEUG. CETSIS EEA. Clermont-Ferrand. Octobre 2001.

3. D. Laux, G. Despaux, D. Baron. Application des méthodes micro-acoustiques à la caractérisation des propriétés locales du combustible irradié. Congrès Matériaux 2002. Tours.

4. F. Augereau, G. Despaux, D. Laux. Microscopie acoustique appliquée au contrôle non destructif des structures microélectroniques. Journées RTP fiabilité. Carry le Rouet. 2004.

5. F. Augereau, D. Laux, G. Despaux. Mesure locale des effets de la température et de l'anisotropie sur les modules élastiques d'alliages par échographie sans couplant. 17ème Congrès Français de Mécanique. Troyes 29 Août-2 Septembre 2005.

6. D. Laux, J.-Y. Ferrandis, G. Levêque, J.-M.Gatt. Propriétes élastiques d'un composite anisotrope. Analyse par microscopie acoustique et spectroscopie ultrasonore résonante. 8ième congrès français d'acoustique. Tours 24-27 Avril 2006.

7. D. Laux, F. Augereau, G. Despaux. Technique de microdéfocalisation ultrasonore hautes fréquences appliquée à la caracterisation de couches minces de dlc deposées sur un substrat d'acier. 8ième congrès francais d'acoustique. Tours 24-27 Avril 2006.

8. A. Leydier, J. Mathieu, D. Laux, J.-Y. Ferrandis, G. Despaux. Caractérisation par microacoustique haute fréquence de tissus biologiques par mesures relatives de phase. 8ième congrès français d'acoustique. Tours 24 –27 Avril 2006.

9. D. Laux, P. Barate, T.Guillet, S.Juillaguet, L.Konczewicz, T.Taliercio. Initiation à l'analyse et à la communication scientifique par la mise en place de projet tuteurés en L3 Physique à l'Université Montpellier 2 . CETSIS 2008. Bruxelles. 27-29 Octobre 2008.

10. C. André, D. Laux, J.-Y. Ferrandis, H. Blasco. Analyse en temps réel de la croissance de milieux granulaires par une méthode ultrasonore : application à la sédimentation de billes de verre dans l'eau. STPMF (Science et Technologie des poudres et matériaux frittés). 27-29 Mai 2009. Montpellier.

11. P. Loulergue, C. André, D. Laux, J-Y. Ferrandis, C. Guigui, C. Cabassud. Caractérisation in-situ et non intrusive du colmatage particulaire : deux méthodes complémentaires pour déterminer l'épaisseur, la cinétique de croissance et la compacité des dépôts. Congrès SFGP Lille 29 Novembre-1 Décembre 2011. Publication dans la revue : Récents progrès en Génie des Procédés. Vol 101.

Autres : séminaires sans actes (12)

1. J. Gasparoux, D. Laux, J.Y. Ferrandis, P. Tordjeman. Etude des propriétes viscoélasticites des polymères à hautes fréquences. IXèmes Journées d'Acoustique Physique, Sous-marine et UltraSonore. 6, 7 et 8 avril 2005. Aix en Provence.

2. J. Mendret, J.Y. Ferrandis, D. Laux, P. Duru, N. Doubrovine, P. Schmitz, C. Guigui, C. Cabassud. Développement de méthodes in situ de caractérisation de l'encrassement d'une surface. Xème Colloque INRA-CNRS PROSETIA. Procédés de Séparation et de Transformation dans les Industries Agroalimentaires. Villeneuve d'Ascq. 14.15 Mars 2005.

3. A. Leydier, D. Laux, J.Y Ferrandis, G. Despaux. Journées : estimation du retard en acoustique. Colloque organisé par la SFA. Faculté de médecine de Tours. 23 et 24 Juin 2005.

4. J.-Y. Ferrandis, D. Laux, P. Schmitz, P. Duru, J. Mendret, C. Cabassud , C. Guigui. XIème Colloque INRA-CNRS PROSETIA. Procédés de Séparation et de Transformation dans les Industries Agroalimentaires. Paris. Siège du CNRS 13.14 Mars 2006. Développement d'outils de caractérisation in situ d'encrassement de surface.

5. A. Leydier, D. Laux, J.-Y. Ferrandis, G. Despaux, D. Mornet, K. Hnia D. Chazalette. P2T. Congrès de physiologie, de pharmacologie et thérapeutique. Corum Montpellier, 10-12 Avril 2006. Micro-acoustic and micro-mechanical technology to compare membrane elasticity in normal and dystrophin deficient muscles.

6. F. Augereau, D. Laux, G. Despaux. Comparaison de mesures de propriétés élastiques de couches minces par Microscopie acoustique et Laser ultrasons. Journées Ultrasons Laser-Université du Maine.7 et 8 décembre 2006.

7. A. Leydier, K. Hnia, D. Laux, D. Chazalette, J.Y. Ferrandis, G. Hugon, G. Despaux, D. Mornet. P2T. Congrès de physiologie, de pharmacologie et thérapeutique. Toulouse 11-13 Avril 2007. A specifical microacoustical and mechanical method applied to identify defects in muscle elasticity related to various dystrophy.

8. D. Laux, O. Arnould, T. Delaunay, T. Almeras. Spectroscopie ultrasonore résonante. Application à un matériau biologique : le Bois. Colloque inaugural du Labex NUMEV. 25 Novembre 2011. Montpellier. (Poster).

9. D. Laux. Capteurs ultrasonores. Journée Capteurs. Montpellier 27 Septembre 2012.

10. R. Longo, D. Laux, O. Arnould, T. Delaunay, S. Pagano, E. Le Clézio. Spectroscopie ultrasonore résonante. Application à un matériau biologique : le Bois. Journée du GDR Sciences du Bois. 26-28 Novembre 2012. Montpellier. Poster + Flash Talk.

11. R. Longo, O. Arnould, D. Laux, S. Pagano, T. Delaunay, E. Le Clézio. Spectroscopie ultrasonore résonante. Application à un matériau biologique : le Bois. JAPSUS 2013. XIIIèmes Journées Scientifiques du GAPSUS.12-14 Juin 2013.Montpellier.

12. R. Longo, O. Arnould, D. Laux, S. Pagano, T. Delaunay, E. Le Clézio. Spectroscopie Ultrasonore Résonante : application à un matériau biologique anisotrope et hétérogène, le Bois . 2ième colloque du Labex NUMEV. 9 Juillet 2013. Faculté de Médecine de Montpellier.

Conférences, séminaires (invité) (5)

1. D. Laux, D. Baron, G. Despaux. Acoustic methods and nuclear energy. 46th NFIR commitee. 1-4 November. 2004 . Montpellier.

2. J. Attal, J.Y. Ferrandis, D. Laux. Apport des techniques acoustiques à l'étude du suivi des membranes en cours de fonctionnement. Club Français des Membranes, 16 Mars 2005, Paris.

3. D. Laux, R. Arinero, F. Augereau, G. Despaux, V. Basini. Détermination multiéchelles des propriétés mécaniques de combustibles nucléaires hétérogènes par microscopie acoustique et technique AFM résonante. 17ème Congrès Français de Mécanique. Troyes. 29 Août – 2 Septembre 2005.

4. D. Laux, J.-Y. Ferrandis, G. Despaux. Acoustics in nuclear domain. OECD Halden Reactor Project. IFE. Institut for Energy. Kjeller, Halden. Norway. June 2011.

5. D. Laux, G. Despaux. Irradiated fuel rod characterization by high frequency ultrasound. European Commission Joint Research Center. Institute for Transuranium Elements (Karlsruhe). Hot cells. 18 September 2012.

Chapitre 2

Bilan des travaux de recherche

Partie 1

Microscopie acoustique dédiée à l'étude des combustibles nucléaires irradiés.

SOMMAIRE

1. Introduction, contexte de l'étude. p.32
2. Microscopie acoustique. p.33
3. Evolution du combustible en réacteur. p.35
4. La microscopie acoustique dédiée aux matériaux irradiés et son adaptation. p.38
5. Propriétés mécaniques des combustibles. p.41
6. Utilisation du microscope comme densitomètre. p.42
7. Conclusion. p.44
8. Bibliographie. p.45

1. Introduction, contexte de l'étude.

Même si les centrales nucléaires à eau pressurisée fournissent une énergie considérable par rapport à d'autres types d'installation, le combustible n'est que partiellement « consommé » puisqu'au moment du recyclage, seuls quelques % des atomes ont fissionné. Cette gestion du parc nucléaire, principalement dictée par des considérations d'optimisation neutronique et de sûreté, bien qu'ayant fait ses preuves au cours des années, entraine une utilisation restreinte de l'énergie disponible que seul un recyclage du combustible est susceptible de venir améliorer. Dans un souci de rentabilité et de minimisation du volume de déchets à recycler, EDF s'est lancée au fil des années dans une politique générale visant à augmenter le taux de combustion, ce qui revient à laisser le combustible plus longtemps en réacteur. Rappelons ici que le taux de combustion (ou Burn-up) représente sur un temps donné (le jour), la puissance globale (en MW) générée par unité de masse (le kg) d'atomes métalliques. Il s'exprime généralement en $MWj.kg^{-1}$ même si l'on rencontre fréquemment le $GWj.t^{-1}$ (par tonne de matière métallique). Il exprime le degré d'utilisation du combustible. Ainsi, 10 $MWj.kg^{-1}$ correspondent à la fission d'environ 1% des noyaux dans le combustible. Si le taux de combustion était 33 $MWj.kg^{-1}$ en 1974, depuis 2008 en France, le taux de combustion maximum moyen est fixé à 62 $MWj.kg^{-1}$. Autrement dit, cela signifie que le combustible, oxyde d'uranium ou oxyde mixte U-Pu (MOX) peut rester jusqu'à 6 ans en réacteur contre 3 ans dans le passé.

Au-delà de ces considérations sur le taux de combustion moyen d'un assemblage, il faut bien avoir à l'esprit que le taux de combustion au sein d'une pastille n'est pas uniforme. En particulier, le taux de combustion local en périphérie de pastille est significativement plus élevé que celui au centre. Par conséquent, pour comprendre totalement le comportement du combustible sous irradiation il est nécessaire de déterminer les propriétés mécaniques sur la plus grande gamme de taux de combustion (typiquement de 0 à 100 $MWj.kg^{-1}$). Le même type de raisonnement est applicable à d'autres types de paramètres évoluant en cours d'irradiation comme la température. Pour les calculs visant à établir un prévisionnel du comportement en réacteur, on doit évaluer en permanence les propriétés locales du combustible pour affiner les prédictions du comportement thermomécanique, « la raideur » du combustible étant un élément essentiel dans le calcul mécanique de l'interaction pastille gaine (Pellet Cladding Mechanical Interaction). De nombreuses études portant sur les propriétés mécaniques des combustibles à fort Burn-up sont donc en cours. Elles ont principalement pour objectif de déterminer les modifications physico-chimiques du combustible à très fort taux de combustion et d'évaluer l'impact de ces modifications en termes d'intégrité de la pastille, de la gaine, du crayon, des assemblages, et plus globalement du cœur. C'est dans ce contexte que la connaissance des propriétés élastiques du combustible est très importante pour fournir des données d'entrée aux modules de simulation introduits dans les logiciels de calculs utilisés par l'ingénierie. On doit en particulier pouvoir évaluer à tout moment de l'irradiation le comportement local viscoélastique ou viscoplastique des matériaux. Compte tenu de la petite taille des pastilles, seules des méthodes de caractérisation très locales peuvent être envisagées.

C'est ainsi que depuis 1997 EDF a d'abord collaboré avec le LAIN puis avec l'équipe MIRA de l'IES. Mon travail de thèse, réalisé sur cette thématique de 1999 à 2002, avait permis d'installer une première tête de mesure ultrasonore en cellule irradiée au centre de Recherche Européen ITU de Karlsruhe et de réaliser les premières mesures de modules élastiques. A cette époque, la partie électronique du dispositif étaient rapatriée à Montpellier après chaque campagne de mesure. A l'issue de ma thèse, même si de nombreux résultats avaient pu être obtenus (décroissance globale des modules élastiques en fonction des années d'irradiation) il me manquait des données expérimentales à fort taux de combustion pour établir des conclusions définitives.

Depuis, le travail s'est poursuivi pour combler ce manque, affiner les lois de comportement et installer définitivement le microscope à ITU. Aujourd'hui grâce aux nombreuses campagnes de mesures réalisées, à la mise en place d'un microscope acoustique de dernière génération et à la formation de techniciens d'ITU à l'IES, ce microscope est devenu un outil de caractérisation standard des combustibles et des matériaux irradiés au sens large. Nous avons par ailleurs pu optimiser le système qui aujourd'hui évalue le module élastique sans besoin préalable de la masse volumique. Autrement dit, le microscope peut être utilisé comme densitomètre sur les pastilles de combustibles.

L'objectif de cette première partie est de présenter ce travail de longue haleine réalisé depuis une dizaine d'années en tandem avec G. Despaux, aujourd'hui Professeur à l'Université Montpellier 2 avec qui je travaille depuis 1999 sur ce sujet. Après un rappel rapide de la méthode dite de la signature acoustique je présenterai comment nous avons simplifié l'approche pour prendre en compte l'évolution du combustible en réacteur et dégager des lois simples permettant, à partir d'une simple mesure très rapide, d'obtenir le module d'Young et une bonne estimation de la masse volumique des pastilles.

2. Microscopie acoustique.

Il est possible d'accéder aux modules élastiques soit en utilisant des essais mécaniques (difficilement réalisables sur combustible irradié compte tenu de la présence de nombreuses fissures et de la taille réduite des échantillons) soit en mesurant les vitesses de propagation d'ondes ultrasonores longitudinales et transverses. On peut alors déduire, si l'on connaît la masse volumique, les modules élastiques E et G [BRIG-10] [ROYE-96]. En pratique, dans le domaine du contrôle non destructif classique, ces mesures sont réalisées par des méthodes échographiques, certes performantes mais malheureusement non applicables en mesures très locales. Ces mesures requièrent classiquement une surface d'échantillon voisine du cm², rendant cette approche caduque pour l'évaluation des propriétés locales des pastilles de combustibles irradiés disposant d'un diamètre voisin de 8 mm. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'utiliser l'onde de Rayleigh qui elle peut être générée par un transducteur ultrasonore focalisant et ainsi permet de réaliser des mesures de façon plus locale, typiquement sur quelques centaines de microns carré. Avant de réaliser la mesure de module élastique au moyen de l'onde de Rayleigh une image ultrasonore est acquise pour révéler les zones homogènes du matériau, visualiser éventuellement des microfissures de sous surface et éviter de réaliser des mesures quantitatives erronées.

2.1. L'imagerie acoustique.

Le terme générique de « microscopie acoustique » [BRIG-10][MAEV-08] regroupe deux aspects : l'imagerie et la signature acoustique. Dans les deux cas, un cristal piézo-électrique déposé sur une ligne à retard en silice, saphir ou aluminium, est excité par une tension sinusoïdale. Le signal électrique, converti en onde mécanique par effet piézo-électrique, se propage dans la ligne à retard puis est focalisé au moyen d'un dioptre généralement sphérique. Compte tenu des fréquences utilisées (typiquement quelques MHz au GHz), l'onde mécanique créée appartient au domaine des ultrasons. Après propagation dans un liquide de couplage, le signal ultrasonore est réfléchi par la surface de l'échantillon et l'amplitude de cette réflexion dépend fortement des propriétés mécaniques de l'échantillon. Ainsi, un balayage en X-Y d'un échantillon permet, après attribution de fausses couleurs à l'amplitude de l'onde réfléchie, la réalisation d'images, qualifiées « d'images acoustiques », représentatives des modifications de propriétés mécaniques locales du matériau. La résolution

dépend de la fréquence d'excitation du piézo-électrique. Elle varie d'une centaine de µm à 10 MHz à 1 µm à 1 GHz. La matière n'étant pas opaque aux ultrasons, rien n'empêche de venir focaliser le faisceau ultrasonore en sous-surface afin de réaliser des images « défocalisées ». Ce type d'images permet par exemple de révéler les grains de matière sans attaque chimique (Figure 1) ou de mettre en évidence des microfissures enterrées invisibles optiquement (Figure 2).

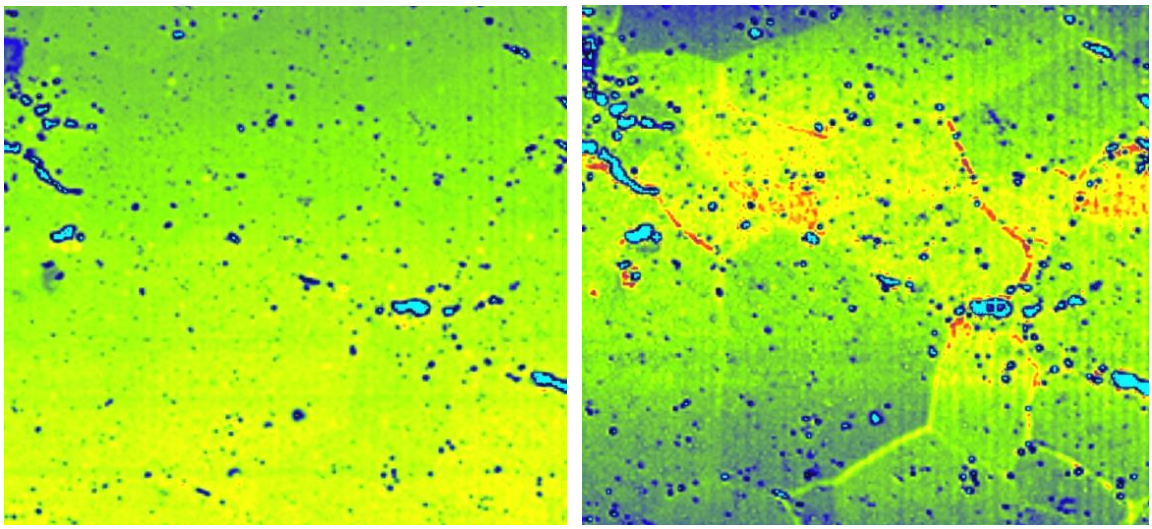


Image à la focale. Image défocalisée.

Figure 1. Images acoustiques d'UO_2 (à larges grains) à 570 MHz. 500 µm x 500 µm.

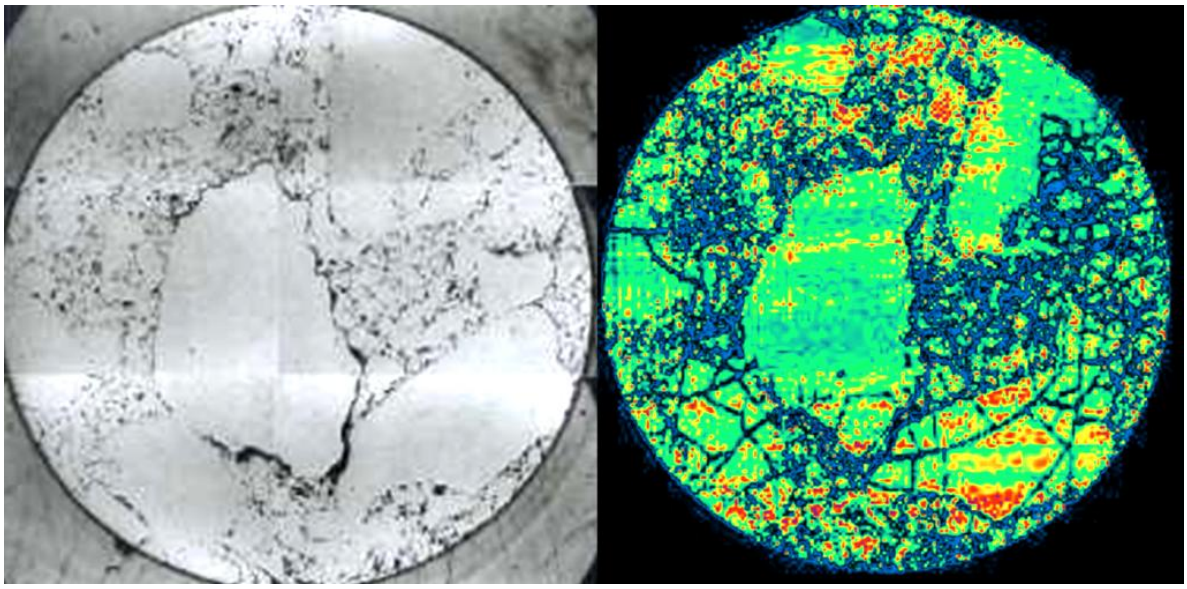


Image optique *Image acoustique (130 MHz)*

Figure 2. Visualisation de fissures enterrées par microscopie acoustique. Echantillon de combustible simulé : SIMFUEL. Taille 8 mm x 8 mm.

2.2. La signature acoustique [BRIG-10][ATTA-98].

Lorsque les ondes ultrasonores ont une incidence oblique, il existe des angles critiques qui permettent (comme en optique) la génération d'ondes rasantes évanescentes. En appliquant les lois de Descartes relatives à l'acoustique, on montre que trois angles critiques existent pour le cas d'une interface (fluide / matériau massif isotrope). Le premier angle, θ_{CL}, donne naissance à l'onde longitudinale de surface de vitesse V_L, le second, θ_{CT}, à l'onde transverse de surface de vitesse V_T et le troisième, θ_{CR}, à l'onde de Rayleigh de vitesse V_R. D'un point de vue expérimental, la génération de ces différentes ondes rasantes est assurée par un dioptre sphérique judicieusement usiné dans un barreau de silice ou de saphir. Partant du point focal, le capteur est alors défocalisé, c'est-à-dire rapproché de l'échantillon à étudier. Des interférences entre les ondes de surface et l'onde spéculaire (incidence normale) sont observées : le signal reçu au cours de la défocalisation (le V(z) ou signature acoustique) est pseudo-périodique amorti et comporte dans le cas le plus général trois périodicités puisqu'il existe trois ondes de surface. La périodicité la plus courte est due à l'onde de Rayleigh et la plus longue à l'onde longitudinale. La mesure des différentes périodes permet alors de déduire V_L, V_T et V_R grâce à la relation suivante :

$$V_i = \frac{V_{couplant}}{\sqrt{1-\left(1-\frac{V_{couplant}}{2.f.\Delta z_i}\right)^2}} \qquad (1)$$

Dans cette expression, V_i est la vitesse d'une des ondes de surface, Δz_i la pseudo-période relative à l'interférence considérée et f la fréquence. En pratique, on détermine les périodes du V(z) par transformée de Fourier numérique rapide (FFT) après plusieurs traitements préalables (fenêtrages, zéro-filling…). $V_{couplant}$ représente la vitesse des ultrasons dans le liquide de couplage qui est du méthanol pour l'étude des combustibles nucléaires. Une fois la signature acoustique acquise et traitée on peut donc a priori calculer V_L, V_T, V_R. En pratique, l'évaluation de V_T par cette méthode échoue généralement. Si l'on ne parvient à mesurer que V_L et V_R, on déduit V_T avec la relation suivante [VIKT-67] pour ensuite calculer les modules élastiques.

$$V_T^8 - (V_L^2 + V_R^2)V_T^6 + \frac{3}{2}V_L^2V_R^2V_T^4 - \frac{1}{2}V_L^2V_R^4V_T^2 + \frac{1}{16}V_L^2V_R^6 = 0 \qquad (2)$$

3. Evolution du combustible en réacteur [BAIL-96].

Les quelques généralités données ici ne constituent qu'un rappel des notions de base de la physique des réacteurs. Compte tenu de la diversité des filières de réacteurs, les notions exposées ici ne seront relatives qu'aux Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) représentatifs du parc électronucléaire français.

Cette présentation vise essentiellement à montrer que le combustible évolue énormément et qu'une grosse partie de cette étude a consisté à définir les paramètres influents au premier ordre pour rendre le microscope utilisable « en routine ».

3.1. Fission de l'uranium 235 et production d'électricité.

A l'issue de chaque fission, les neutrons émis sont très énergétiques (neutrons rapides à environ 2 MeV). Il est donc nécessaire de les ralentir pour accroître leur probabilité de capture (neutrons thermalisés) par l'uranium 235. Dans les REP et de façon plus générale dans les Réacteurs à Eau Légère (REL) l'eau sert de modérateur permettant le ralentissement des neutrons. L'énergie produite par la fission est communiquée à de l'eau qui joue donc aussi le rôle de caloporteur. Un échangeur (ou générateur de vapeur) transfère l'énergie du circuit de refroidissement primaire à un circuit secondaire, permettant de séparer totalement le cœur du réacteur du milieu environnant. L'eau du circuit secondaire se vaporise au contact de tubes parcourus par l'eau du circuit primaire. Cette vapeur produite est envoyée sur les pales de la turbine qui en tournant entraîne l'alternateur. L'eau du cœur, pressurisée à 155 bars et initialement légèrement en dessous de 300°C à l´entrée du cœur, subit une élévation de température voisine de 50°C à pleine puissance. La pressurisation de l'eau permet le maintien de l'eau sous forme liquide et accroit la densité de l'eau et donc son effet caloporteur et modérateur sur les neutrons.

En plus du combustible nucléaire, les cœurs des REP sont munis de barres de commande permettant le contrôle de la réaction en chaîne. Ces barres gainées dans un alliage de zirconium sont constituées d'un mélange d'éléments tels que le bore, l'argent, l'indium ou le cadmium ayant la faculté d'absorber les neutrons. Leur mouvement coordonné permet de contrôler à chaque instant la population de neutrons et donc la puissance du réacteur. Elles permettent également l'arrêt complet de la réaction en chaine pour raison de sureté. Le contrôle de la sur-réactivité du combustible en début de cycle dans les REP s'effectue par l'adjonction d'acide borique dilué dans le circuit primaire. Au fur et à mesure de l'épuisement du combustible, l'acide borique est extrait par dilution jusqu'à n'avoir plus que de l'eau pure. En fin de cycle, le combustible le plus usé est extrait, le cœur est reconfiguré et partiellement rechargé avec du combustible neuf pour regagner des marges de réactivité neutronique.

3.2. Architecture du cœur.

Le matériau fissile est généralement constitué d'oxyde d'uranium (céramique poreuse UO_2) ou de combustible à oxyde mixte (MOX composé d´oxyde d'uranium et d'oxyde de plutonium fissile). Le combustible, initialement sous forme de poudre, une fois pressé et fritté, se retrouve conditionné en cylindres de diamètre 8,2 mm et d'une hauteur voisine de 13 mm. Ces pastilles de combustible sont ensuite empilées dans des tubes (gaines) en zircaloy-4 (alliage de zirconium, d'étain, de fer et de chrome) faisant environ 4 m de long. La zone combustible ne représente qu'environ 3,60 m de la longueur totale du crayon (combustible nucléaire + gaine) ainsi constitué. L'espace restant est constitué d'une chambre nécessaire pour accommoder l'expansion des gaz de fission relâchés du combustible et les variations de volume de la colonne combustible. Afin de garantir le bon maintien de la colonne de pastilles, la chambre d'expansion contient un ressort en inconel. L'étanchéité des crayons est ensuite garantie par deux bouchons d'extrémité en zircaloy-4.
Les caractéristiques de la gaine en zircaloy-4 présentent un bon compromis vis-à-vis des différents critères neutroniques, thermiques et mécaniques à respecter en réacteur. Celle-ci assure le confinement du combustible pendant toute la durée de l'irradiation et au-delà, garantissant ainsi son rôle de première barrière au sens de la sureté tout en favorisant la réaction de fission et l'évacuation de la chaleur vers le caloporteur.
Les crayons, regroupés en réseau carré 17x17 constituent un assemblage combustible contenant 264 crayons combustibles et 25 tubes guides. Dans un réacteur civil, le cœur est

constitué par 157, 191 ou 214 assemblages selon qu'il s'agit de tranches 900, 1300 ou 1400 mégawatts. Ceci représente respectivement 41448, 50424 et 56496 crayons combustibles, 11, 13.9 ou 15.6 millions de pastilles, et 83, 100 ou 113 tonnes de combustible.

3.3. Evolution du combustible en réacteur.

Après la fission d'un atome d'uranium (ou de plutonium), les produits de fission émis sont extrêmement énergétiques et peuvent parcourir jusqu'à 8 µm dans la pastille avant de s'immobiliser : on parle généralement de pointe de fission. Les fragments de fission perdent leur énergie en interagissant avec les atomes du réseau cristallin du combustible. Ceci conduit à un grand nombre d'atomes déplacés et à la création de nombreux défauts au sein de la maille cristalline. Ces produits de fission (PF), se présentent sous diverses formes : gaz, inclusions métalliques, inclusions oxydes, solutions solides [KLEY-85][OLAN-76]. On en produit deux fois plus que de noyaux d'uranium qui disparaissent. A l'issue des nombreuses fissions générées par l'irradiation le combustible initial va évoluer énormément d'un point de vue chimique. Selon la forme chimique des PF, leurs affinités avec les autres éléments, leur abondance au sein de la pastille et leurs propriétés mécaniques, ils n'auront pas tous le même comportement et vont donc induire des effets différents sur les propriétés du combustible et en particulier sur ses constantes élastiques.

Les inclusions métalliques sont essentiellement constituées par Ru, Pd, Rh, Tc, Ag, Cd, Sn, Te. Quant à Ba, Sr et Mo, ils forment plutôt des précipités d'oxydes au bord des grains. L'effet de ces inclusions métalliques et oxydes sur le comportement mécanique du combustible est difficile à quantifier expérimentalement faute d'échantillons étalon. Ces précipités étant des phases secondaires, des modèles théoriques (homogénéisation périodique par exemple) prévoyant le comportement mécanique des milieux multi-phasiques peuvent être utilisés pour évaluer leur effet. Comme certaines inclusions présentent des modules élastiques élevés et supérieurs à ceux d'UO_2 alors que d'autres ont des modules élastiques bien plus faibles, on peut montrer que l'effet moyen est limité.

Une partie significative des éléments qui s'insèrent dans la matrice UO_2 sous forme de solutions solides, sont des éléments trivalents. L'uranium étant tétravalent, l'insertion de ces produits crée un désordre au sein du sous-réseau oxygène dans la maille cristalline. Ceci permet d'émettre l'hypothèse que l'effet sur les modules élastiques est important. Les données bibliographiques concernant l'impact sur les modules élastiques sont relativement peu nombreuses. Seuls des résultats concernant le gadolinium (utilisé comme poison consommable pour éviter une sur-criticité en début de réaction dans les combustibles très enrichis) sont disponibles dans la littérature scientifique. Le module d'élasticité E chute de 40 GPa entre 0 et 12 % de gadolinium [WATS-87]. Concernant les produits de fission tétravalents les seuls résultats bibliographiques sont ceux de Yamada qui donne une chute voisine de 80 GPa pour une teneur en cérium variant de 0 à 20 % [YAMA-97]. En l'absence de données bibliographiques supplémentaires, et compte tenu de la complexité des modélisations ab-initio, seules des mesures peuvent apporter une réponse.

Les produits gazeux (essentiellement les gaz inertes krypton et le xénon) sont volumineux et se placent en général dans des défauts de type Schottky : un uranium et deux oxygènes. Ils ne sont pas à proprement parler « solubles » et auront tendance à migrer vers des pores ou les joints de grains dès que l'énergie du réseau ou la température du matériau le permet.

En 1984, l'examen détaillé de certains assemblages combustibles a mis en évidence l'apparition d'une fine et dense porosité en périphérie des pastilles combustibles. De plus, les examens montraient une disparition de détection du xénon occlus dans la matrice combustible dans cette zone. L'examen plus fin de divers crayons combustibles a montré que le phénomène s'amorce dès un taux de combustion moyen sur la pastille valant 45 $MWj.Kg^{-1}$. Cet effet de périphérie a été baptisé à l'époque par le groupe de travail de HBEP « Rim effect » (en français : effet de jante). Depuis, on a pu voir que le terme le plus approprié serait « High Burn-up Structure » (HBS) plutôt que « Rim » car on a plus affaire à une transformation de structure à fort taux de combustion et basse température qu'un effet de bord. En effet, plus récemment, des structures identiques ont été observées dans des combustibles au plutonium (MOX) non plus en périphérie mais réparties dans la pastille sous forme d'îlots. La terminologie de « Rim » devient alors caduque.

Comme les combustibles MOX constituent une perspective intéressante pour brûler le plutonium et que dans les pastilles classiques le matériau « Rim » est le lien entre la gaine et la pastille, la connaissance du rôle mécanique et thermique de ces zones HBS sur l'intégrité des crayons est fondamentale, en particulier dans le cadre des études de risque de rupture par IPG (Interaction Pastille-Gaine).

C'est la raison pour laquelle de nombreuses études ont été conduites et sont encore en cours, en France et à l'étranger [SPIN-96].

4. La microscopie acoustique dédiée aux matériaux irradiés et son adaptation.

4.1. Contraintes – Cahier des charges – Adaptations nécessaires.

Si d'un point de vue théorique « il suffit de mesurer le V(z) » pour avoir accès aux modules élastiques, en pratique le problème s'avère plus complexe car sur UO_2 (irradié ou non) le V(z) ne présente qu'une seule périodicité nette due à l'onde de Rayleigh. Les oscillations issues de l'onde longitudinale, et nécessaires pour estimer E et G, sont de trop faible amplitude pour être exploitées avec précision. Après une étude très poussée des effets sur les modules élastiques des divers paramètres évoluant durant l'irradiation et décrits au paragraphe 3, (porosité, solutions solides, inclusions métalliques ou oxydes, stœchiométrie…) [ROQU-99][ROQU-00][LAUX-02][LAUX-02b][GATT-05] nous avons pu montrer que le coefficient de Poisson reste voisin de 0.3 et que dans ce cas le module d'Young (du combustible irradié ou non) pouvait être directement obtenu grâce à la vitesse de l'onde de Rayleigh par la relation suivante :

$$E = 3.00\rho V_R^{\ 2} \tag{3}$$

Le fait de pouvoir déduire directement E par la mesure de V_R est très intéressant d'un point de vue expérimental car seule une surface de l'échantillon est nécessaire. Ainsi, tout échantillon enrobé dans de la résine pour des mesures métallographiques optiques est utilisable sans préparation préalable pour l'étude par microscopie acoustique. Le seul paramètre externe à connaître est la masse volumique qui est mesurée par ailleurs par pesée. Nous verrons cependant au paragraphe 5.2 que grâce aux mesures collectées il est aujourd'hui possible de s'affranchir de cette mesure externe (non acoustique) de masse volumique et par conséquent de définir un protocole de mesure uniquement acoustique dit « de routine » (Cf paragraphe 5.3).

4.2. Le microscope acoustique en détail.

Le microscope acoustique est hébergé à ITU dans une cellule blindée de haute activité composé d'un caisson en acier, d'épais murs en béton et d'une vitre au plomb d'environ 1 m d'épaisseur. L'environnement étant confiné, tout appareil présent dans la cellule doit être manipulé à distance depuis l'extérieur au moyen de télémanipulateurs mécaniques. Compte tenu du débit de dose ambiant dans la cellule blindée, il convient de minimiser le nombre d'appareils électroniques en cellule ou le cas échéant de les blinder fortement pour prolonger leur espérance de vie. Une photo de l'extérieur de la cellule est donnée figure 3. Afin de souscrire à toutes ces contraintes nucléaires, l'électronique et l'informatique de commande du microscope ont été placées en face avant de la cellule et la tête de mesure (capteur + système de motorisation) a été rendue télé manipulable. La communication entre les deux parties se fait grâce à des câbles de haute qualité d'une longueur de plus de 10 m, le passage entre l'extérieur et l'intérieur étant assuré par des connectiques spécifiques au moyen de passages étanches propre à la cellule blindée.

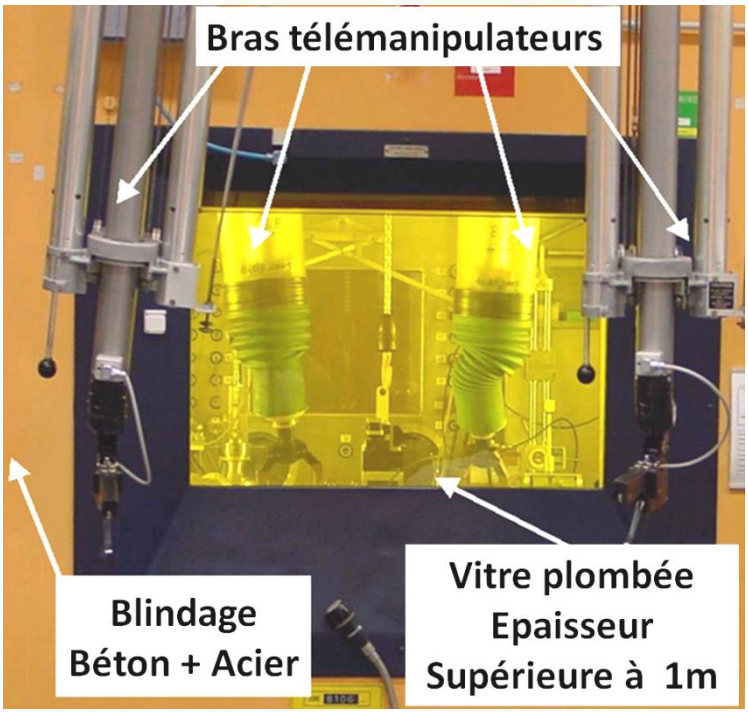


Figure 3. Vue extérieure de la cellule haute activité.

Un travail important en amont portant sur la qualité du signal a été nécessaire dans le cas de ces signaux de hautes fréquences afin d'améliorer fortement le rapport signal sur bruit. Des modules électroniques spécifiques ont dû être mis en œuvre, particulièrement pour les mesures aux alentours de 100 MHz. L'atténuation du signal de mesure et sa propagation au travers des 10 m de câbles a nécessité également l'introduction dans le montage de plusieurs étages d'amplificateurs. Les circuits électroniques font appel à des composants hybrides souvent en AsGa et la réalisation des cartes électroniques a dû être particulièrement soignée.
En détails, la tête de mesure, comprend deux platines de déplacement croisées dans le plan X-Y (pour réaliser les images) et une platine de déplacement suivant l'axe z (pour le fonctionnement en mode signature acoustique). Un réglage d'assiette permet d'assurer l'incidence normale du faisceau acoustique spéculaire. Cette tête est adaptée pour être utilisée

avec des bras télémanipulateurs. Ainsi, l'intégralité des pièces mécaniques a été pensée pour pouvoir satisfaire aux contraintes de préhension des bras télémanipulateurs. L'ensemble a été dépoli afin d'éviter les réflexions de lumière qui auraient pu gêner la manipulation à distance. L'ensemble du système a été réalisé de manière extrêmement compacte. De plus il est démontable afin de pouvoir être introduit dans la cellule via un chariot de faible capacité circulant sous les cellules et assurant le lien entre l'extérieur et les cellules (convoyeur). Les dimensions de la tête de mesure se limitent de ce fait à un encombrement voisin de 40 x 40 x 20 cm.

Les capteurs utilisés sont spécifiquement conçus pour un environnement hostile : surdimensionnement de lignes à retard, boitiers métalliques épais, protection de l'élément piézoélectrique…Une photographie de la tête de mesure en fonctionnement est donnée Figure 4. Des transducteurs ultrasonores de différentes fréquences sont présentés Figure 5. Le microscope est entièrement piloté par un logiciel spécifique réalisé sous LabVIEW. Il est disponible en version française et anglaise. Ce logiciel permet aussi le traitement du signal et donc le calcul des modules élastiques.

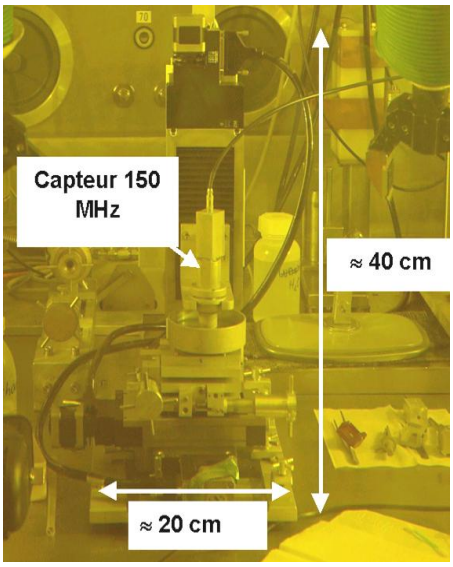


Figure 4. Tête du microscope acoustique en cours de mesure.

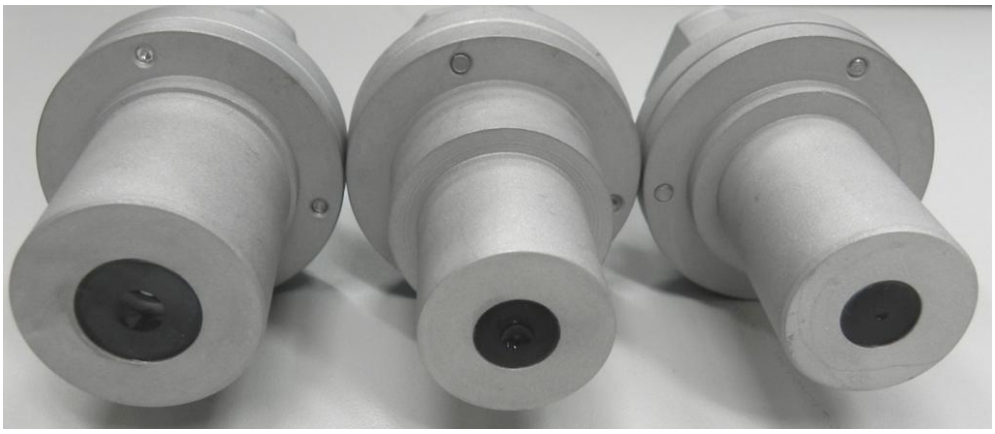


Figure 5. Transducteurs ultrasonores blindés pour travail sur combustibles hautement actifs en cellule chaude. 30 – 50 – 150 MHz.

5. Propriétés mécaniques des combustibles.

5.1. Echantillons analysés.

Pour étudier un effet global du taux de combustion, essentiellement quatre types d'échantillons ont été utilisés : des Simfuel (Simulated Spent Fuel), des échantillons du programme international HBRP (High Burnup Rim Project), des échantillons d'un crayon combustible nommé N118 et des échantillons du programme international NFIR. Les Simfuel ont été réalisés soit à ITU Karlsruhe soit par l'AECL, à Chalk River. Plus de détails concernant leur composition chimique peuvent être trouvés dans la référence [LUCU-91]. Pour ces SIMFUEL le taux de combustion maximal simulé est de 80 $MWj.kg^{-1}$.

En ce qui concerne le programme HBRP [KINO-00][KINO-04], il visait à étudier en détail le processus de restructuration du combustible à fort taux de combustion et basse température (High Burn-up Structure ou HBS). Ce programme, essentiellement japonais a débuté en 1993. Le but était de mieux comprendre les conditions et les mécanismes de transformation de la microstructure des combustibles à fort taux de combustion puis de caractériser les propriétés de ces matériaux. Pour cela, 182 disques (UO_2, $(U,Ce)O_2$, $(U,Gd)O_2$ et $(U,Mg)O_2$) ont été réalisés à l'ITU à partir d'uranium enrichi à 26 % en isotope 235. Le fort enrichissement initial a permis d'atteindre les taux de combustion visés en deux ans et demi, et de limiter le gradient radial de taux de combustion. Les échantillons obtenus sont donc homogènes, sans gradient de propriétés. Les taux de combustions maximum sont voisins de 100 $MWj.kg^{-1}$. Ce type d'échantillon est extrêmement intéressant car il s'agit en effet de structures HBS massives de plusieurs mm², rendant leur analyse plus simple. Après une irradiation de deux ans et demi dans le réacteur expérimental de Halden en Norvège, les échantillons ont été transportés à l'ITU de Karlsruhe pour extraction puis analyse.

En ce qui concerne le crayon N118 du CEA, irradié dans le réacteur Belge (BR-3) de 1976 à 1983, le combustible était de l'UO_2 standard. Le taux de combustion moyen a atteint 56 $MWj.kg^{-1}$ avec des pics locaux à 68 $MWj.kg^{-1}$. Un échantillon prélevé au bas du crayon a permis d'analyser un taux de combustion plus faible : 30 $MWj.kg^{-1}$.

Depuis 2010, l'utilisation du microscope dans le cadre d'un autre projet international (NFIR) est inscrite dans les tâches à réaliser. Ainsi nous avons pu réaliser des mesures sur plusieurs échantillons de ce projet. Les mesures ont permis de couvrir des taux de combustion allant de 50 à 103 $MWj.Kg^{-1}$. Par ailleurs comme le nombre d'échantillons au voisinage de 100 $MWj.kg^{-1}$ était important, ces mesures ont permis d'affiner les lois obtenues jusqu'alors.

Plus récemment (en 2012) un échantillon MOX présentant un taux de combustion de 103 $MWj.kg^{-1}$ a pu être analysé [LAUX-13].

5.2. Module d'élasticité [LAUX-12][LAUX-13].

La figure 6 présente l'évolution du module d'Young pour tous les échantillons. Les barres d'erreurs, non représentées par soucis de clarté sont de ± 5 GPa. Les mesures réalisées pendant ma thèse et celles réalisées depuis sont clairement identifiées pour montrer l'apport des mesures réalisées depuis 2004. Les points obtenus de 2004 à aujourd'hui ont été collectés sur 3 campagnes de mesures. Les résultats semblent de prime abord assez dispersés. Ceci

s'explique principalement par le fait que les historiques d'irradiation ne sont pas similaires et par une diversité des températures d'irradiation. Par ailleurs la porosité (fraction volumique, morphologie des pores) est susceptible de varier fortement d'un échantillon à l'autre.

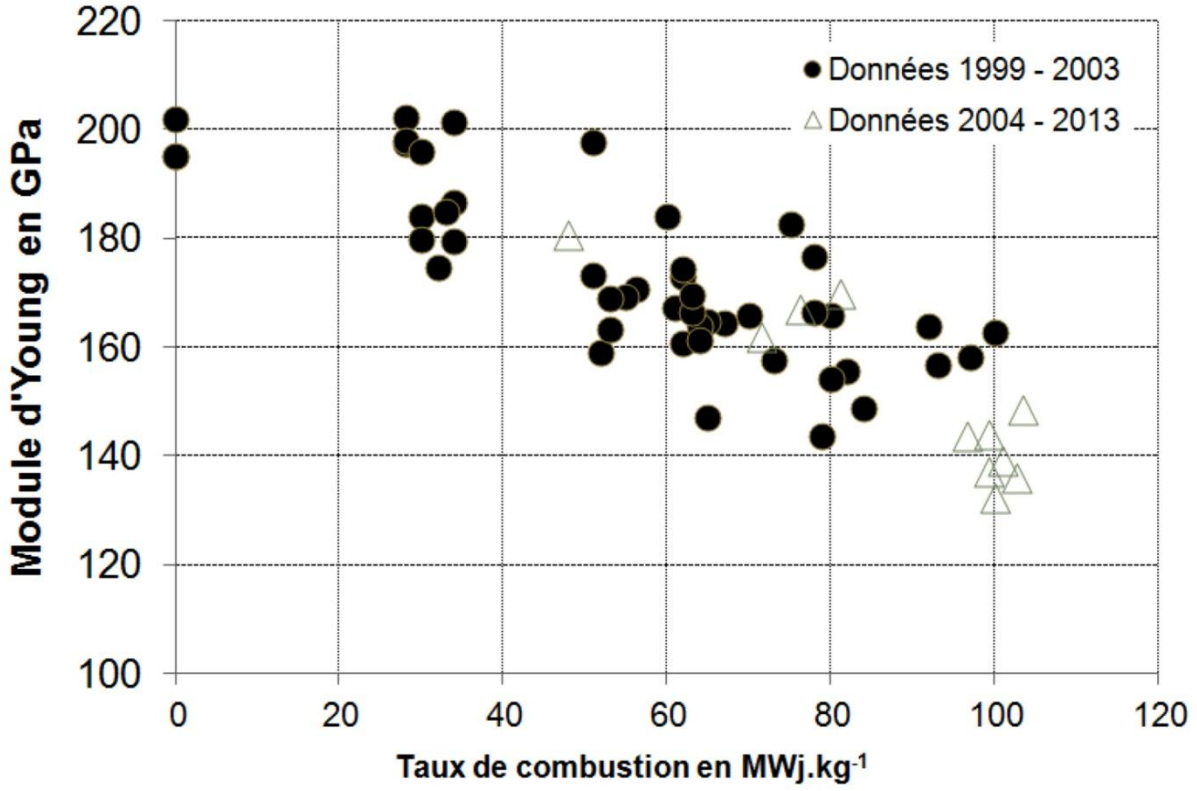


Figure 6. Module d'Young en fonction du taux de combustion.

La tendance globale pressentie lors des mesures réalisées de 1999 à 2004 se confirme et trois conclusions majeures peuvent être déduites :

- Décroissance globale de 30 % du module d'Young entre 0 et 103 $MWj.kg^{-1}$
- La décroissance du module d'Young s'amorce entre 30 et 50 $MWj.kg^{-1}$

De plus, la réalisation de mesures indépendantes par indentation à ITU sont venues confirmer nos résultats, des taux de combustion de 63 et 80 $MWj.kg^{-1}$ ayant donné respectivement 170 et 150 GPa.

6. Utilisation du microscope comme densitomètre.

Les résultats présentés ci-dessus ont été obtenus en utilisant la masse volumique déduite de la mesure par pesée. La masse volumique dépendant de la porosité et de la quantité de PF et la vitesse de l'onde de Rayleigh étant sensible à la porosité et à la composition chimique, il en découle un lien entre la vitesse de l'onde Rayleigh et la masse volumique.

Le nombre de points expérimentaux étant suffisant pour dégager de grandes tendances, le tracé de V_R en fonction de ρ est présenté en figure 7 afin de voir si une estimation correcte de la masse volumique pouvait être déduite directement à partir de la vitesse de l'onde de Rayleigh [LAUX-13].

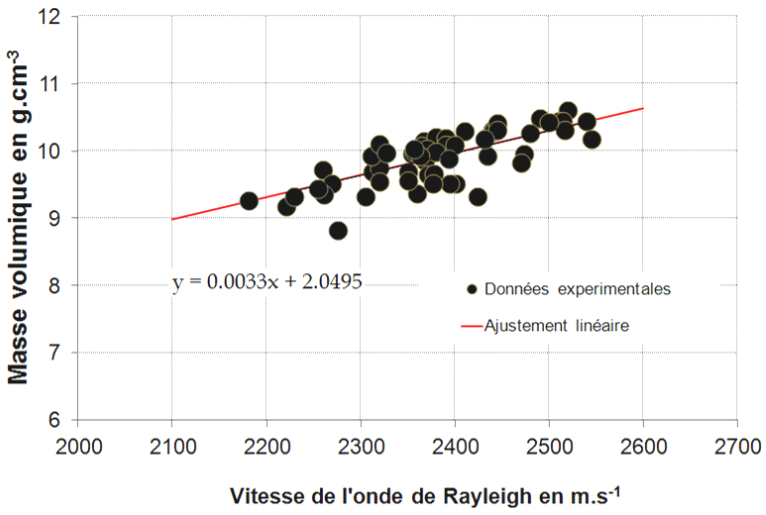


Figure 7. Corrélation entre la masse volumique et la vitesse de l'onde de Rayleigh.

La précision sur ρ est de l'ordre de 2%. Sur V_R elle est de 1%. Même si la corrélation linéaire n'est pas de très grande qualité, le modèle linéaire déduit sera utilisé et sa capacité prédictive évaluée a postériori. Ainsi le modèle proposé est le suivant :

$$\rho = 0.0033 V_R + 2.0495 \tag{4}$$

Dans cette expression la masse volumique est exprimée en g.cm^{-3}. En combinant alors les relations (3) et (4) on peut aisément déduire une expression du module d'Young en fonction uniquement de la vitesse de l'onde de Rayleigh :

$$E(Pa) \approx 10\, V_R^3 + 6000\, V_R^2 \tag{5}$$

La figure 8 représente la valeur de ρ estimée par ultrasons (relation 4) en fonction de la masse volumique mesurée par pesée. La corrélation est parfaite et suit la première bissectrice. La figure 9 présente le même type de graphe pour le module d'Young. Ici encore l'estimation de E uniquement par ultrasons avec la relation (5) est satisfaisante.

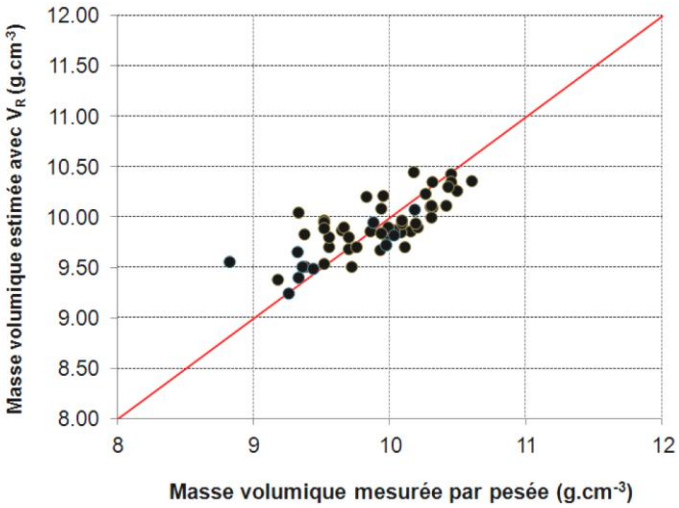


Figure 8. Comparaison entre la masse volumique estimée avec V_R et mesurée par immersion.

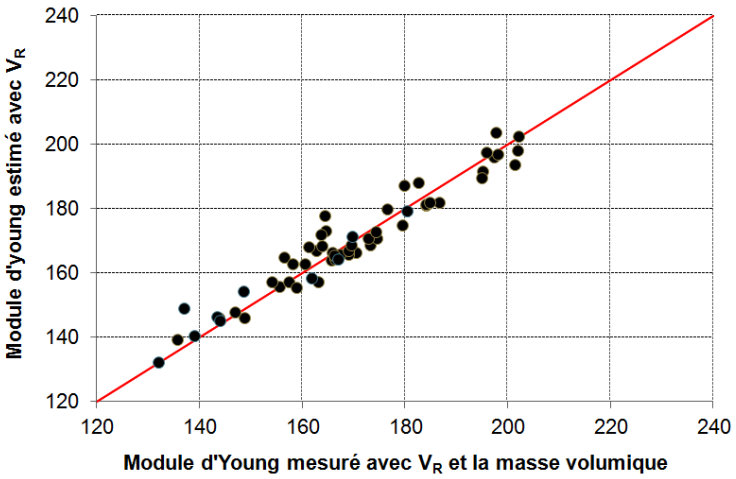


Figure 9. Comparaison entre le module d'Young en GPa estimé avec V_R et mesuré avec V_R et la masse volumique (mesurée par immersion).

Pour aller plus loin, comme (4) et (5) constituent une approximation, on peut définir les erreurs relatives sur E et ρ par rapports aux valeurs « vraies » issues de la pesée pour ρ et de la relation (3) pour E. Pour la plupart des échantillons, ces erreurs sont dans la gamme ± 5 %. Ainsi à partir de la simple de mesure de la vitesse de l'onde de Rayleigh il est possible de déduire la masse volumique et le module d'Young de l'échantillon de façon locale et non destructive.

Le protocole expérimental « de routine » est donc maintenant le suivant en cellule blindée :

- Positionnement de l'échantillon et image de surface et sous surface pour repérer des zones homogènes, des fissures…
- Positionnement en zone homogène : signature acoustique et déduction de V_R.
- Estimation de ρ avec (4) et comparaison avec ρ évaluée par pesée si la mesure a été faite.
- Calcul de E avec (5).

L'ensemble de ces opérations prend environ 30 minutes en cellule haute activité.

7. Conclusion.

Après une étude fine des paramètres pertinents d'un point de vue ultrasonore pour caractériser les combustibles, nous avons mis au point un microscope acoustique spécifique qui aujourd'hui est utilisé dans sa version « routine » au centre Européen JRC - ITU à Karlsruhe. Des conclusions tout à fait nouvelles sur l'évolution des propriétés élastiques des combustibles UO_2 en fonction du taux de combustion ont pu être dégagées pour des combustibles ayant séjourné jusqu'à 10 ans en réacteur. Ces résultats font maintenant partie des données reconnues et ont été intégrés dans un récent Handbook [CACU-10].

L'hypothèse de base qui consiste à tout ramener à un effet global du taux de combustion sans distinguer les effets thermiques, chimiques…semble cohérente et a permis de définir des équations simples rendant l'appareil utilisable en version quasi « plug and play ».

En effet aujourd'hui, le microscope permet d'obtenir rapidement et de façon locale à la fois le module d'Young et la masse volumique avec une incertitude relative maximale de 5%.

Diverses mesures non présentées ici sur d'autres combustibles non irradiés (HTR et UMo) (Figure 10) ont permis d'obtenir d'autres résultats convaincants [BASI-05][LAUX-05] et montrent que cet appareil peut être maintenant qualifié d'outil standard de caractérisation des combustibles et matériaux de gainage au sens large.

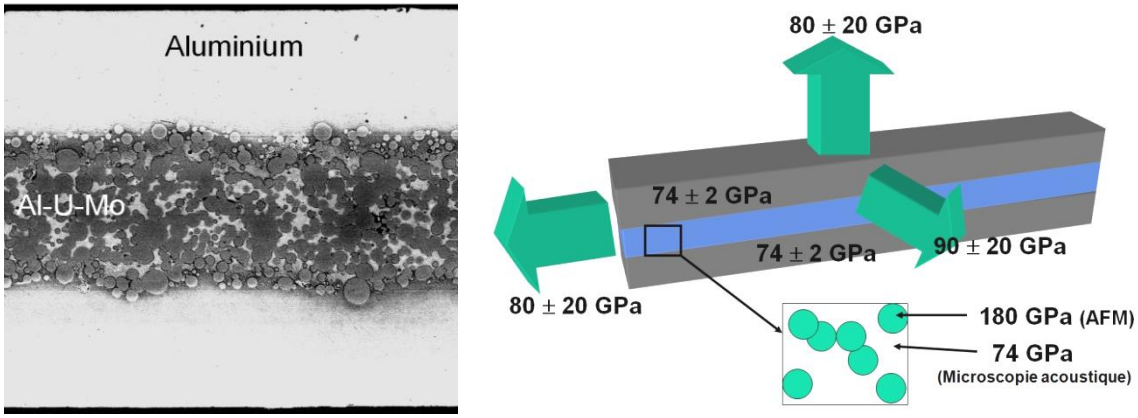


Figure 10. Visualisation de contrastes mécaniques entre les plaques de gainage (Al) et le cœur d'un combustible (UMo) par microscopie acoustique à 600 MHz. Taille 1 mm x 1mm. Modules élastiques locaux et macroscopiques mesurés par microscopie à force atomique, microscopie acoustique et échographie [LAUX-05].

8. Bibliographie

[ATTA-98] J. Attal. Microscopie acoustique. Techniques de l'Ingénieur [R1402]. 1998.

[BAIL-96] H. Bailly et al. Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides. Série Synthèse. Editions Eyrolles. 1996.

[BASI-05] V. Basini et al. ARWIF 2005. 16-18 February 2005 - Pollard Auditorium, Oak Ridge, Tennessee, USA.

[BRIG-10] G. Briggs et O. Kolosov. Acoustic Microscopy. Oxford University Press. 2010.

[CACU-10] D. G. Cacuci. Handbook of nuclear engineering. Springer. 2010.

[GATT-05] J.M. Gatt et al. Elastic behaviour of porous ceramics. Journal of Nuclear Materials. 336 (2005) 145-155.

[KINO-00] M. Kinoshita et al. HBRP (II). Irradiation / examination to investigate rim-structured fuel. (2000). Proceedings of the International Conference on LWR Fuel Performance, Park City, USA, American Nuclear Society, 590 - 603.

[KINO-04] M. Kinoshita et al. HBRP (III). Completed Scope and Results (2004). Proceedings of the International Conference on LWR Fuel Performance, American Nuclear Society, Orlando, Paper 1102207-213.

[KLEY-85] H. Kleykamp. The chemical state of fission products in oxide fuel. Journal of Nuclear Materials. 131 (1985) 221-246.

[LAUX-02] D. Laux et al. Ultrasonic study of UO_2: effects of porosity and grain size on ultrasonic attenuations and velocities. Journal of Nuclear Materials. 300 (2002) 192-197.

[LAUX-02b] D. Laux. Thèse de Doctorat de l'Université Montpellier 2. Caractérisation mécanique de combustibles nucléaires à fort taux de combustion par méthodes micro-acoustiques. Soutenance le 18 Octobre 2002.

[LAUX-05] D. Laux et al. Détermination multiéchelles des propriétés mécaniques de combustibles nucléaires hétérogènes par microscopie acoustique et technique AFM résonante. 17ème Congrès Français de Mécanique. Troyes. 29 Août au 2 Septembre 2005.

[LAUX-12] D. Laux et al. Determination of High Burn-up nuclear fuel elastic properties with acoustic microscopy. Journal of Nuclear Materials. 420 (2012) 94-100.

[LAUX-13] D. Laux et al. Scanning acoustic microscope for mechanical characterization and density estimation of irradiated nuclear fuel. In Press. Progress in Nuclear Energy (2013).

[LUCU-91] P.G. Lucuta et al. Microstructural features of SIMFUEL-Simulated high-burnup UO_2-based nuclear fuel. Journal of Nuclear Materials. 178 (1991) 48-60.

[MAEV-08] R. Maev. Acoustic Microscopy. Wiley-VCH. 2008.

[OLAN-76] D.R. Olander. Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements. Technical Information Center, Oak Ridge, Tennessee1976.

[ROQU-99] V. Roque et al. Study by Acoustic Microscopy of irradiated and non irradiated uranium dioxide. Journal of Nuclear Materials. 275 (1999) 305-311.

[ROQU-00] V. Roque et al. Effects of the porosity in uranium dioxide on microacoustic and elastic properties. Journal of Nuclear Materials. 277 (2000) 211-216.

[ROYE-96] D. Royer et E. Dieulesaint. Ondes élastiques dans les solides. Tome 1. Masson. 1996.

[SPIN-96] J. Spino et al. Detailled characterisation of the Rim Microstructure in PWR Fuels in the Burn-up range 40-67 GWj/tM. Journal of Nuclear Materials. 231 (1996) 179-190.

[VIKT-67] I.A. Viktorov. Rayleigh and Lamb waves. Plenum, New-York. 1967.

[WATS-87] R.H. Watson. NFIR-Properties of the Urania-Gadolinia System (Part 2). NFIR-RP04. Mars 1987. Final Report.

[YAMA-97] K. Yamada et al. Study of the thermodynamic properties of $(U,Ce)O_2$. Journal of Nuclear Materials 247 (1997) 289-292.

Partie 2

Méthodes échographiques pour la caractérisation de matériaux viscoélastiques.

SOMMAIRE

1. Introduction. p.48
2. Rhéoacoustique à ondes transverses. p.49
3. Viscosimétrie à ondes longitudinales. p.60
4. Rhéoacoustique à ondes longitudinales pour l'étude des propriétés des muscles : myopathie de Duchenne. p.68
5. Conclusion. p.72
6. Bibliographie. p.72

1. Introduction.

Comme je l'ai déjà évoqué dans la partie 1, l'évaluation précise et locale des propriétés mécaniques par ultrasons peut se faire par microscopie acoustique par exemple. Cette méthode aujourd'hui très bien maîtrisée donne de très bons résultats sur matériaux « durs ».

Le problème devient plus complexe pour les matériaux que l'on qualifie souvent de matériaux mous, par abus de langage, mais qui de façon plus rigoureuse sont viscoélastiques. La difficulté essentielle vient du fait que leur comportement dépend de la fréquence de sollicitation.

Classiquement ils sont caractérisés mécaniquement de façon macroscopique par des rhéomètres. Ce sont des appareils assez onéreux et pour lesquels les expériences demandent un soin très particulier. Par ailleurs il est difficile voire impossible de faire des caractérisations en ligne avec ce type d'outils. La gamme de fréquences accessible par les rhéomètres étant assez limitée (au maximum quelques milliers de Hz), on utilise généralement le principe de superposition temps-température (TTS). Selon ce principe, le fait de refroidir le matériau revient à l'étudier à plus haute fréquence. Ainsi, en rhéologie classique, les chercheurs et ingénieurs font de grandes excursions en température pour évaluer le comportement sur la plus grande gamme de fréquences possibles et obtenir des courbes appelées courbes maîtresses [FERR-80]. L'allure particulière de ces courbes étant liée à la microstructure du matériau, elles revêtent un intérêt majeur. Une des limitations essentielle de cette démarche est que le matériau, lors de son refroidissement, peut présenter des transitions de phases. Dans ce cas, le principe de superposition temps-température devient caduc et l'obtention des courbes maîtresses échoue. Il faut dans ce cas trouver des méthodes permettant de couvrir les fréquences inaccessibles par les rhéomètres si possible non loin de l'ambiante. C'est dans ce cadre que les ultrasons peuvent apporter une réponse intéressante. Dans la littérature, pour les caractérisations à hautes fréquences, on trouve essentiellement les méthodes de réflectométrie à ondes transverses, la méthode de la « microbalance à quartz », les méthodes utilisant la propagation d'ondes longitudinales [ALIG-00][CHOW-92][FERR-80][FREE-98][FRIG-00][MASO-64][SUN-06]. Par ailleurs, des piézorhéomètres sont développés à Strasbourg (P. Martinoty) dans la gamme 10^{-2}-10^{4} Hz et utilisent directement les contraintes et déformations de piézoélectriques en mode transmission.

Les méthodes de réflectométrie à ondes transverses qui utilisent le fait qu'une onde ultrasonore de cisaillement subit un décalage temporel, un retard à sa réflexion sur une interface (milieu élastique / milieu viscoélastique) ont été largement testées dans diverses configurations et souvent abandonnées pour les raisons suivantes : retard à mesurer trop faible, peu de sensibilité pour les faibles viscosités, nécessité d'utiliser une incidence oblique pour augmenter la sensibilité… Dans le cadre des thèses de J. Gasparoux et V. Cereser Camara [GASP-07][CERE-10a], nous avons relancé les investigations sur cette méthode qui me paraît très intéressante de par sa simplicité, l'objectif étant de voir comment la modifier pour augmenter sa sensibilité tout en conservant sa simplicité. Je présenterai donc au paragraphe 2 les éléments théoriques nécessaires, les modifications apportées aux systèmes classiques, la validation sur matériaux étalons et des exemples de caractérisation en lien avec le domaine agroalimentaire.

Le paragraphe 3, sera consacré aux ondes longitudinales qui sont souvent négligées pour les caractérisations des milieux viscoélastiques et qui pourtant apportent énormément d'informations surtout pour les faibles viscosités où justement les méthodes à ondes

transverses sont moins performantes. On constante que, souvent, les chercheurs mesurent uniquement la vitesse des ultrasons alors que si l'atténuation est aussi mesurée on peut avoir accès simplement à des modules élastiques longitudinaux (M' et M'') qui, comme les modules de cisaillement (G' et G'') traduisent le comportement rhéologique. Après présentation de la méthode expérimentale, du traitement des signaux et de la mise en place de protocoles de mesures visant à obtenir une précision de l'ordre du « pour mille », j'illustrerai ce propos sur des solutions étalons et des jus de fruits. En particulier, la comparaison de résultats obtenus en rhéologie et par ultrasons montrera que des investigations de fluides complexes (par exemple rhéofluidifiants) peuvent être très pertinentes à hautes fréquences en ondes longitudinales.

Enfin, au paragraphe 4 je montrerai que parfois et surtout dans le domaine biomédical il est difficile d'avoir accès aux propriétés mécaniques. Il est par ailleurs connu que la vitesse transverse, très sensible aux propriétés des tissus est difficilement accessible en haute fréquence. Ainsi, on doit « se rabattre » sur les ondes longitudinales. Si ces dernières n'apportent que peu d'information en mesurant leur vitesse dans les muscles et les organes, leur atténuation est très riche d'information si l'on choisit bien la fréquence. Ces propos seront illustrés au travers d'une application spécifique qui a fait l'objet des thèses de A. Leydier et H. Blasco, concernant l'analyse de petits échantillons de muscles de souris, représentatifs de muscles atteints par la myopathie de Duchenne. Grâce à la mise au point d'un transducteur / indenteur ultrasonore, il a été possible de relier l'atténuation ultrasonore à haute fréquence (30-70 MHz) aux propriétés structurales des muscles.

2. Rhéoacoustique à ondes transverses.

2.1. Eléments théoriques [MASO-49][ONEI-49].

Lorsque les ondes mécaniques, telles que les ultrasons se propagent dans un matériau viscoélastique, elles sont soumises à une atténuation qui peut être très élevée pour les ondes de cisaillement. Par exemple, pour les fréquences autour de 10 MHz, une onde de cisaillement ne se propage que sur quelques centaines de µm dans du miel autour de la température ambiante. Afin de prendre en compte cette atténuation, on écrit en général le vecteur d'onde k comme un nombre complexe k * comme suit:

$$k^* = \frac{\omega}{V} - j.\alpha \tag{1}$$

Dans cette expression, α est l'atténuation des ondes ultrasonores et ω la pulsation. V est la vitesse de l'onde mécanique. Si maintenant on considère une onde de cisaillement pure, qui va permettre comme avec les rhéomètres d'avoir accès aux modules de cisaillement (G' et G'') nous pouvons définir le nombre d'onde de cisaillement complexe k_T* et une vitesse complexe associée (V_T *) avec l'aide de V_T (vitesse de l'onde transverse) et α_T (atténuation de onde transverse) :

$$k_T^* = \frac{\omega}{V_T} - j.\alpha_T = \frac{\omega}{V_T^*} \tag{2}$$

Avec :

$$V_T^* = \frac{V_T \omega^2}{\omega^2 + V_T^2 \alpha_T^2} + j\frac{V_T^2 \alpha_T \omega}{\omega^2 + V_T^2 \alpha_T^2} \tag{3}$$

A partir de ces relations on définit par analogie avec le module de cisaillement élastique réel $G=\rho V_T^2$, un module complexe : $G^*= \rho(V_T^*)^2$ où ρ représente la masse volumique du matériau. Alors :

$$G^* = \frac{\rho V_T^{\,2}}{\left(1-\frac{j\alpha_T V_T}{\omega}\right)^2} = G' + jG'' \tag{4}$$

G' et G" représentent les modules de conservation et de perte qui sont généralement mesurés avec des rhéomètres dans le domaine de fréquence faible (< 1 kHz). G 'et G" peuvent aussi s'écrire en fonction de V_T et α_T comme suit :

$$G' = \rho V_T^{\,2} \frac{1-\left(\frac{\alpha_T V_T}{\omega}\right)^2}{\left(1+\left(\frac{\alpha_T V_T}{\omega}\right)^2\right)^2} \quad \text{et} \quad G'' = \rho V_T^{\,2} \frac{\frac{2\alpha_T V_T}{\omega}}{\left(1+\left(\frac{\alpha_T V_T}{\omega}\right)^2\right)^2} \tag{5}$$

Ainsi donc, via la mesure du couple (V_T, α_T), on peut déduire G' et G'' en hautes fréquences avec des ultrasons excitant la matière en cisaillement. On peut donc penser qu'en générant une onde de cisaillement et en la faisant traverser une certaine épaisseur de matière on déduira G' et G'' à partir de la mesure de son temps de parcours et de sa variation d'amplitude. En réalité cette approche est totalement impossible dans la plupart des cas, la distance de propagation étant très faible comme je l'ai déjà mentionné. Elle demeure toutefois applicable pour les polymères à l'état solide à l'ambiante (Téflon, PMMA…). C'est pourquoi on préfère utiliser une autre approche basée sur la réflexion des ondes de cisaillement à l'interface (milieu élastique) / (solide viscoélastique).

Pour une incidence normale des ondes de cisaillement à une frontière entre deux matériaux élastiques 1 et 2, le coefficient de réflexion en pression peut être défini comme :

$$r = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \tag{6}$$

Z_1 et Z_2 sont les impédances acoustiques des ondes de cisaillement dans les matériaux 1 et 2 respectivement. Si les ondes sont planes, $Z=\rho V_T$. Dans le cas de matériaux élastiques, l'impédance acoustique et r sont des paramètres réels. Si le comportement viscoélastique est considéré, l'impédance acoustique et r sont des grandeurs complexes puisque dans ce cas V_T est remplacé par V_T^*. Cela signifie que, lorsqu'une onde ultrasonore se réfléchit sur l'interface (1/2), son amplitude diminue et l'onde subit un déphasage. En d'autres termes, l'onde ultrasonore est affectée d'un décalage temporel (retard) à la réflexion.

Considérons tout d'abord que le matériau 1 est élastique et que le matériau 2 est viscoélastique et écrivons le coefficient de réflexion ainsi : $r^* = r_0 e^{j\Phi} = r_0(\cos\Phi + j\sin\Phi)$, où Φ est le déphasage entre l'onde incidente et l'onde réfléchie, et r_o le module du coefficient de réflexion. Si l'impédance complexe du matériau viscoélastique est réécrite sous forme R+jX, alors :

$$R = Z_1 \frac{1-r_0^2}{1+2r_0\cos\Phi + r_0^2} \quad \text{et} \quad X = Z_1 \frac{-2r_0\sin\Phi}{1+2r_0\cos\Phi + r_0^2} \tag{7}$$

Sachant alors que Z* et G* sont liés par la relation (8), on peut exprimer G' et G'' en fonction de R et X.

$$Z^* = \sqrt{\rho G^*} = (\rho(G' + jG''))^{1/2} \tag{8}$$

$$G' = \frac{R^2 - X^2}{\rho} \qquad G'' = \frac{2RX}{\rho} \tag{9}$$

Si V_{T1} est la vitesse des ondes transverses dans le matériau élastique 1, ρ_1 la masse volumique du matériau 1 et ρ_2 la masse volumique du matériau viscoélastique 2, alors :

$$G' = (\rho_1 V_{T1})^2 \frac{(r_0^2 - 1)^2 - 4r_0^2 \sin^2 \Phi}{\rho_2 (2r_0 \cos\Phi + 1 + r_0^2)^2} \tag{10}$$

$$G'' = -4(\rho_1 V_{T1})^2 \frac{(r_0^2 - 1) r_0 \sin\Phi}{\rho_2 (2r_0 \cos\Phi + 1 + r_0^2)^2} \tag{11}$$

Si maintenant le matériau (1) est aussi viscoélastique, il sera caractérisé par une vitesse transverse V_{T1} et par une absorption α_1. Z_1 devient Z_1* écrit sous forme [CERE-10b] :

$$Z_1^* = \rho_1 (c + j.b) \tag{12}$$

Avec

$$b = \frac{v_{T1}^2 \omega^2}{\omega^2 + v_{T1}^2 \alpha_1^2} \text{ et } c = \frac{v_{T1}^2 \alpha_1 \omega}{\omega^2 + v_{T1}^2 \alpha_1^2} \tag{13}$$

Dans ce cas, G' et G'' s'expriment ainsi :

$$G' = \frac{\rho_1 \left(\left(-c(r_0^2 - 1) + 2br_0 \sin\Phi\right)^2 - \left(-b(r_0^2 - 1) - 2cr_0 \sin\Phi\right)^2 \right)}{\rho_2 (r_0^2 + 2r_0 \cos\Phi + 1)^2} \tag{14}$$

$$G'' = \frac{2\rho_1 \left(\left(-c(r_0^2 - 1) + 2br_0 \sin\Phi\right)\left(-b(r_0^2 - 1) - 2cr_0 \sin\Phi\right) \right)}{\rho_2 (r_0^2 + 2r_0 \cos\Phi + 1)^2} \tag{15}$$

Ainsi, on peut donc mesurer G' et G'' via l'estimation d'un coefficient de réflexion complexe à l'interface (matériau 1 / matériau 2) sans avoir besoin d'utiliser la propagation de l'onde dans le milieu viscoélastique 2.

2.2. Rhéomètre ultrasonore.

Pour mettre en œuvre les éléments théoriques présentés ci-dessus, on utilise un cristal piézoélectrique, vibrant en mode de cisaillement, collé ou déposé sur une ligne en retard en silice. Cette ligne à retard, que nous appellerons LAR, jouera le rôle du matériau (1). Elle

permet, entre autre, d'émettre les ultrasons loin de la source en champ lointain ce qui permet de les considérer comme des ondes planes et de pouvoir écrire Z sous la forme simple ρV_T. Le matériau viscoélastique (supposé assez liquide) est ensuite déposé sur cette LAR et joue le rôle du matériau (2).
En pratique pour les fréquences ultrasonores classiques (de quelques centaines de kHz à plusieurs dizaines de MHz), les retards de phase Φ à la réflexion sont très faibles. Aux fréquences de l'ordre du MHz, ceci correspond à des retards temporels souvent inférieurs à la ns. Pour augmenter le retard à mesurer, plusieurs solutions ont été proposées dans la littérature : utiliser une incidence oblique ou utiliser plusieurs allers-retours dans la LAR. Le système en incidence oblique étant plus lourd à mettre en œuvre puisqu'il utilise deux transducteurs, nécessite une connaissance parfaite de l'angle d'incidence… nous avons choisi d'utiliser uniquement l'incidence normale et des allers-retours multiples [GASP-08]. Par ailleurs, si la LAR est très fine, on pourra espérer obtenir un grand nombre d'allers-retours pour des distances de propagation faibles ce qui limite les pertes dans la LAR, les effets de diffraction… Enfin, un autre moyen pour augmenter les retards est d'utiliser des LAR présentant des impédances acoustiques plus faibles que la silice : par exemple des polymères. Cette approche peu ou pas utilisée dans la littérature a fait l'objet d'un travail approfondi dans la thèse de V. Cereser Camara. Ce travail fait l'objet du paragraphe suivant.

2.2.1. Effet de la nature de la ligne à retard [CERE-10b].

Afin d'évaluer l'influence de l'impédance de la ligne à retard sur les paramètres acoustiques, nous avons simulé à 10 MHz le module du coefficient de réflexion et le décalage temporel (Figure 1) pour l'interface LAR /Glycérol. Nous avons choisi le Glycérol, car ses propriétés viscoélastiques sont simples ($G'=0$ et $G''=\omega\eta$ où η est la viscosité, supposée constante quelle que soit la fréquence) [SCHR-00]. Nous avons pu vérifier à postériori que ce comportement est valable jusqu'à plusieurs MHz comme cela était mentionné par Lootens [LOOT-04] qui avait réalisé quelques mesures dans ces gammes de fréquences.

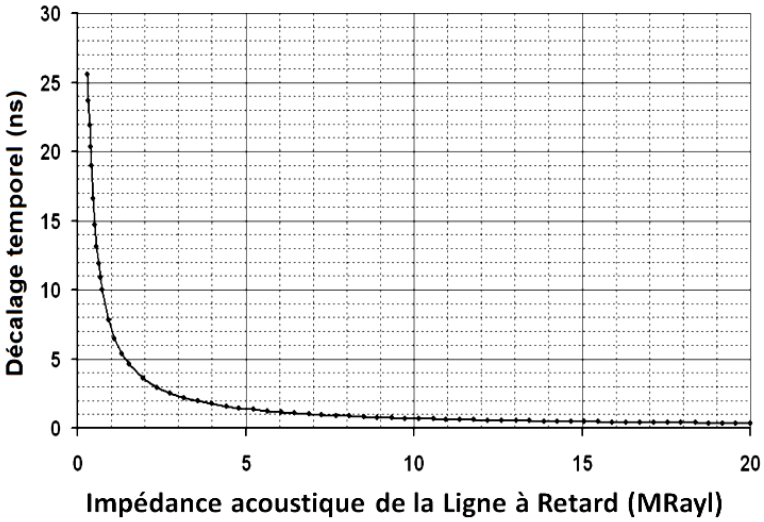


Figure 1. Décalage temporel de l'onde de cisaillement ultrasonore pour une interface LAR / Glycérol. Fréquence : 10 MHz.

Il apparaît clairement que le choix de lignes à retard à faible impédance permet d'augmenter le décalage temporel. Nous avons ensuite sélectionné divers polymères, mesuré leurs vitesses et atténuations transverses (en mesurant le temps de propagation et l'atténuation dans une

lame d'épaisseur connue) et déduit leur impédance complexe ρV_T* (Tableau 1). Comme ceci a déjà été signalé, sur ce genre de matériau viscoélastique à l'état solide, les méthodes de « pulse écho » restent applicables car la partie imaginaire de l'impédance et donc l'atténuation reste faible. Avec ces paramètres nous avons calculé pour l'interface LAR / Glycérol, le module du coefficient de réflexion et le décalage temporel. Comme dans ce cas la LAR est viscoélastique, les relations (14) et (15) ont dû être utilisées. Ceci étant, comme les parties imaginaires sont faibles nous avons aussi pu montrer à postériori que l'emploi de ces relations n'était pas nécessaire et que l'emploi de (10) et (11) suffisait. Ceci est très intéressant puisqu'il suffit alors juste de connaitre la vitesse transverse dans la LAR et sa masse volumique.

Les figures suivantes (Figures 2a et 2b) montrent clairement que l'on peut gagner jusqu'à un facteur 10 en utilisant du Polyuréthane comme LAR au lieu de la silice et obtenir ainsi des performances supérieures à des montages en incidence oblique.

Matériau	Densité ($Kg.m^{-3}$)	Vitesse transverse ($m.s^{-1}$)	Impédance LAR (MRayl)
Nylon	1150 ± 23	1045 ± 41	1.20 ± 0.07
Polyuréthane (PU)	1160 ± 23	823 ± 27	0.95 ± 0.05
Polypropylène (PP)	870 ± 17	1178 ± 44	1.02 ± 0.06
Téflon (PTFE)	2180 ± 44	547 ± 7	1.19 ± 0.04
Acrylique (AC)	1190 ± 24	1358 ± 50	1.62 ± 0.09
Polyacétal (PA)	1420 ± 28	949 ± 51	1.35 ± 0.10
Polycarbonate (PC)	1215 ± 24	930 ± 30	1.13 ± 0.06
Polyester	1100 ± 22	1163 ± 25	1.28 ± 0.05

Tableau 1. Propriétés de matériaux considérés pour la LAR.

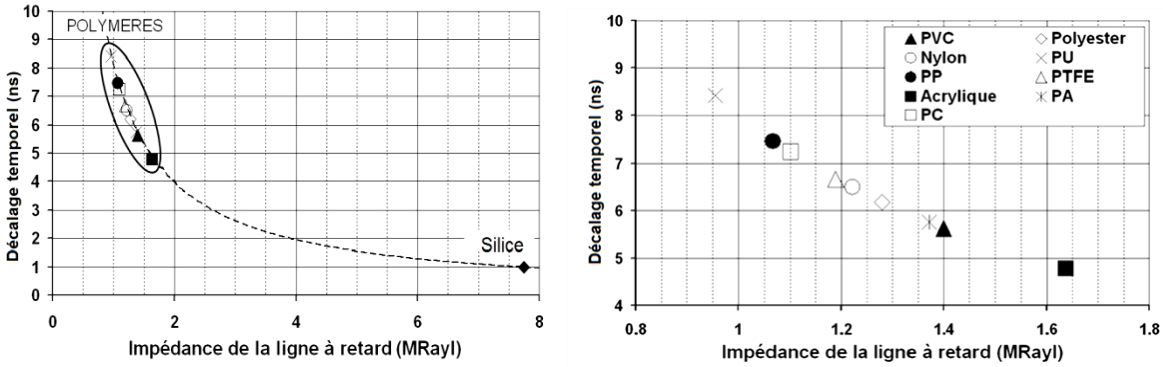


Figure 2a et b : Décalage temporel pour diverses LAR et détail pour les polymères. Fréquence 10 MHz. Interface LAR / Glycérol.

2.2.2. Dispositif expérimental.

Si l'on considère un élément piézoélectrique et sa LAR, les échos visualisés à l'oscilloscope après plusieurs allers-retours auront subi plusieurs retards dus aux réflexions multiples. Soient alors A_n l'amplitude de l'écho n après multiples réflexions à l'interface (LAR / Air) et B_n l'amplitude de l'écho n après multiples réflexions à l'interface (LAR / Matériau Viscoélastique) (Figure 3).

Alors :

$$r_o = \left(\frac{B_n}{A_n}\right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{et} \quad \Phi = -2\pi f\left(\frac{\Delta t_n}{n}\right) \tag{16}$$

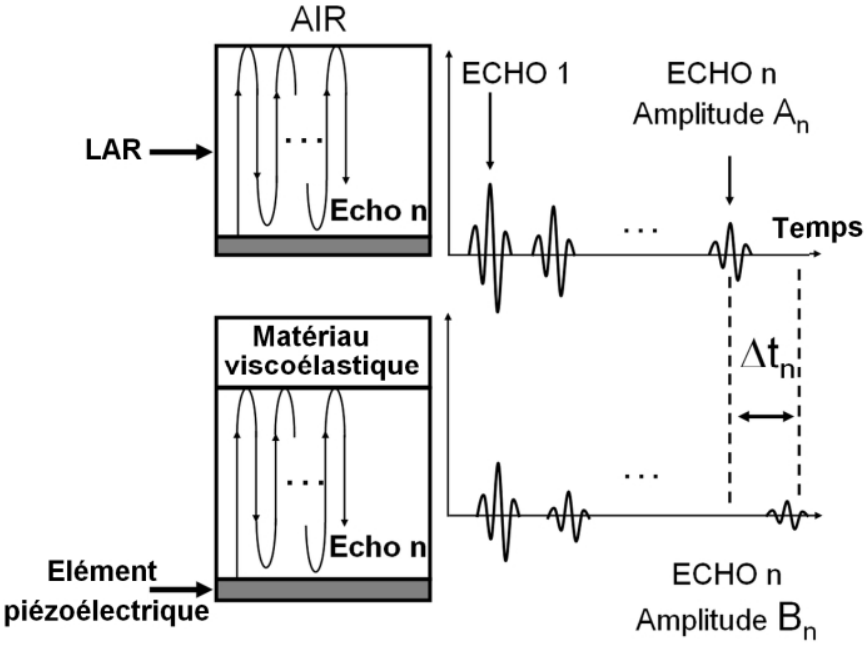


Figure 3. Principe de la méthode utilisant plusieurs allers-retours.

De cette façon, pour une sensibilité de l'appareillage donnée, il est possible de mesurer au $n^{ième}$ écho, un décalage temporel indétectable au premier écho. Ainsi, plus n est grand, plus la précision de la mesure sera bonne. Si on note P la pente du graphe $\ln(B_n/A_n)= f(n)$, alors r_o est donnée par e^P . Comme Δt_n est proportionnel à n, la pente γ du graphe $\Delta t_n = f(n)$ permet de calculer $\Phi = 2\pi f\gamma$ puis G' et G'' avec (10) et (11).

En pratique, pour pouvoir utiliser des LAR interchangeables, dimensionnées à souhait, nous avons opté pour un système utilisant un transducteur à ondes transverses du commerce sur lequel nous venons coupler (avec du miel par exemple) une LAR additionnelle. Ceci présente plusieurs avantages : le transducteur du commence présente déjà une LAR assurant l'émission des signaux en champ lointain ; le fait d'avoir une LAR additionnelle amovible est très utile pour étudier des matériaux agressifs par exemple ; le fait de choisir le matériau de la nouvelle LAR permet d'augmenter le décalage temporel ; enfin le fait de pouvoir choisir l'épaisseur de cette LAR supplémentaire permet d'obtenir le maximum d'allers-retours sur une distance faible et de limiter les pertes et les distorsions d'échos.

Sur la figure suivante (Figure 4) sont représentés un schéma du système et une photo du transducteur avec sa LAR additionnelle (fine lame de verre de 400 µm dans ce cas) et des échos issus d'allers-retours dans la lame.

Sur la figure 5 on trouvera une photo du système complet (générateur d'impulsions, enceinte thermostatée, transducteur, LAR, système d'acquisition et logiciel de traitement des données).

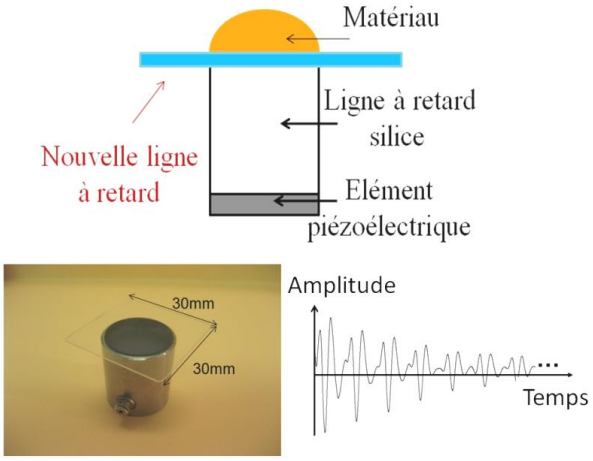


Figure 4. Schéma du rhéomètre ultrasonore – Photo du dispositif – Echos dans la LAR.

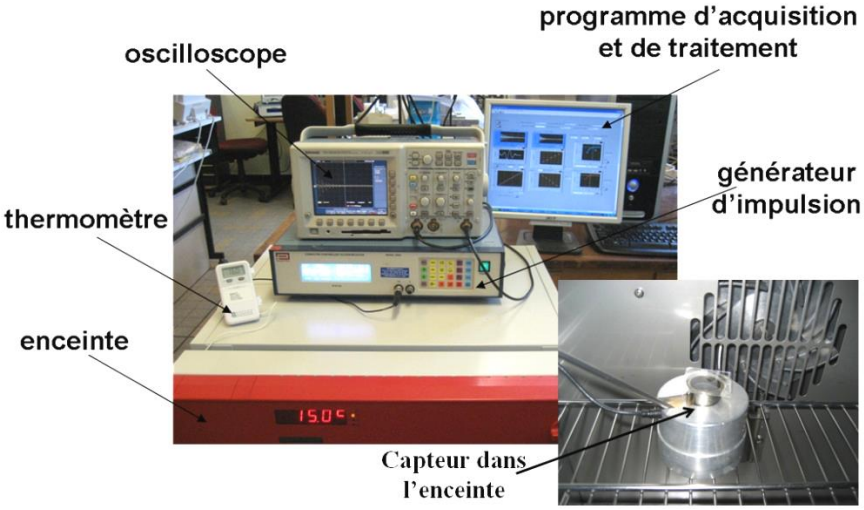


Figure 5. Photographie du dispositif expérimental complet.

2.2.3. Validation.

La première étape de validation a été effectuée sur le Glycérol en utilisant les diverses lignes à retard. Pour une fréquence f=10 MHz, sachant que la viscosité à 20° de ce Glycérol a été mesurée par un rhéomètre (TA Instruments Inc. AR2000) et vaut η=1.3 Pa.s, la valeur attendue pour G''=$2\pi f\eta$ était 81.7 MPa. Le tableau suivant qui donne les valeurs obtenues pour chaque polymère permet de valider l'approche pour ce matériau Newtonien étudié à 20°.

Matériau LAR	Impédance acoustique (MRayl)	r_0	Déphasage (ns)	G''(MPa) ± 2 %
Nylon	1.20 ± 0.07	0.756 ± 0.03	7.50 ± 0.14	81.7
Polyuréthane (PU)	0.95 ± 0.05	0.732 ± 0.02	10.40 ± 0.20	82.0
Polypropylène (PP)	1.02 ± 0.06	0.732 ± 0.02	8.80 ± 0.17	83.3
Acrylique (AC)	1.62 ± 0.09	0.792 ± 0.03	5.17 ± 0.10	82.0
Polyester	1.28 ± 0.05	0.842 ± 0.02	10.30 ± 0.19	81.5
Verre	8.36 ± 0.04	0.952 ± 0.03	0.94 ± 0.02	81.2

Tableau 2. Valeur de G'' du Glycérol mesurée pour chaque LAR.

Dans une seconde étape, nous avons réalisé plusieurs tests à diverses températures autour de l'ambiante (5°C – 35°C) à la fois avec un rhéomètre classique (TA Instruments Inc. AR2000) et avec le dispositif ultrasonore. En utilisant le principe de Superposition Temps Température (TTS), ceci à conduit à établir une courbe maîtresse pour le module de perte G'' du Glycérol à 20°. Le détail de la procédure concernant la TTS n'est pas présenté ici pour rester concis. Plus de détails sont disponibles dans la thèse de V. Cereser Camara. Comme attendu, la courbe représentant G'' en fonction de la fréquence est linéaire. Le trait plein représente la courbe attendue sachant que la viscosité est censée être constante (puisque le matériau est Newtonien) et valoir 1.3 Pa.s.

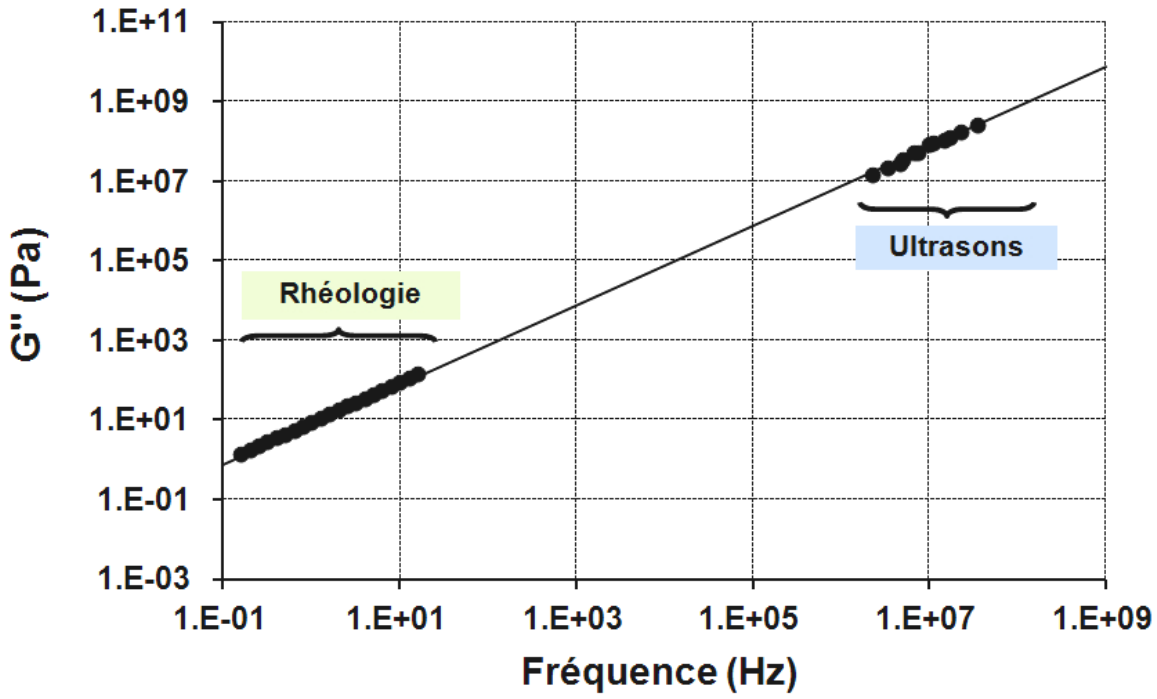


Figure 6. Courbe maîtresse obtenue à 20°C pour le glycérol.

Pour valider l'approche sur un matériau présentant à la fois G' et G'' nous avons choisi un matériau spécifique de l'agroalimentaire, le miel, pour qui un paramètre très important est la teneur en eau. Nous verrons au paragraphe 2.2.4 que la méthode ultrasonore est particulièrement sensible à ce paramètre. Nous avons donc ici aussi réalisé des mesures rhéologiques et ultrasonores à diverses températures, utilisé la TTS pour obtenir une courbe maîtresse. Avec rhéologie classique, le début et la fin du plateau caoutchoutique sont clairement visualisés. Avec la réflectométrie, la transition vitreuse est aussi visualisée. En ce qui concerne cette courbe de référence, il est clair que le miel, généralement étudié avec de très basses fréquences et qui est parfois qualifié de newtonien est clairement non newtonien et apparaît comme un polymère enchevêtré.

Même si une zone allant de 100 Hz à 10^5 Hz reste non investiguées par ces deux approches, la cohérence entre les deux méthodes est claire sur la figure 7.

En fait, d'autres mesures, non présentées dans ce manuscrit et utilisant des méthodes résonantes ont permis d'obtenir des valeurs à 25 kHz qui se positionnent parfaitement sur la figure 7 [LAUX-12].

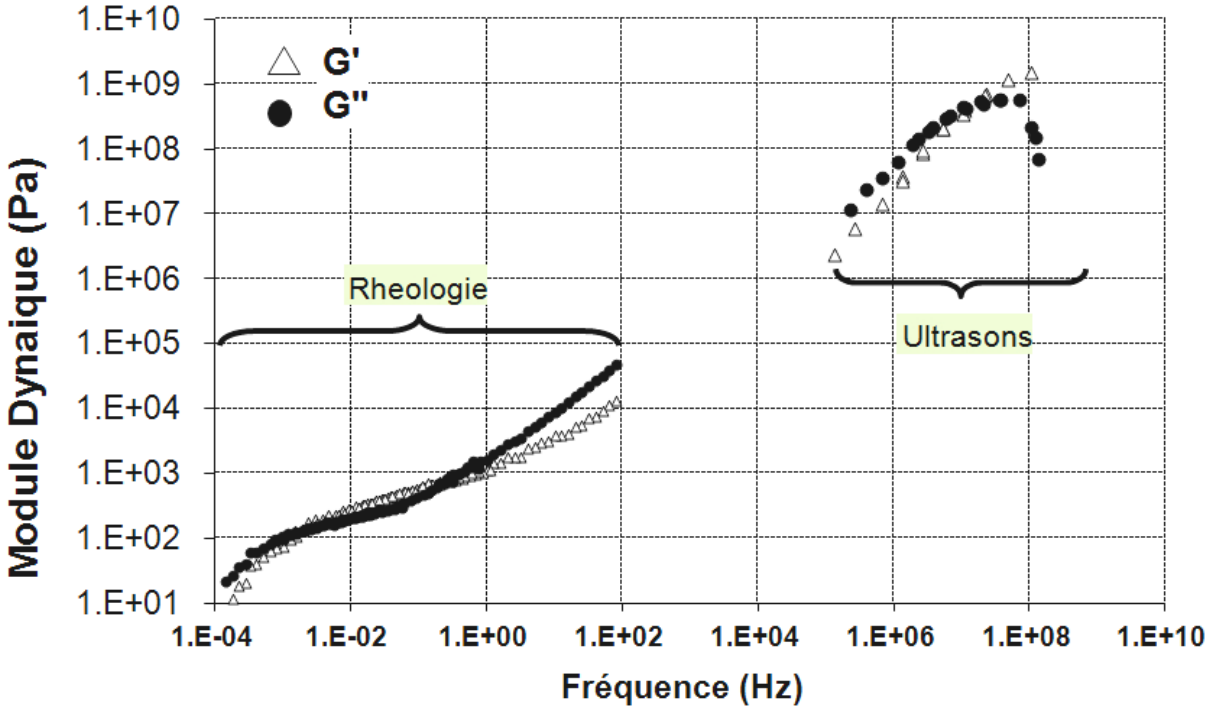


Figure 7. Courbe maîtresse obtenue à 20°C pour du miel [CERE-10a].

Enfin, pour définitivement valider la méthode il faut vérifier la causalité entre G' et G''. En effet, les relations de Kramers-Kronig, qui sont bien connues en physique pour relier les parties réelles et imaginaires de la susceptibilité existent pour G' et G'' et peuvent être formulées comme suit selon H. C. Booj [BOOJ-82] avec $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence en Hz :

$$G'(\omega) - G'(\infty) = -\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{u.G''(\omega) - \omega.G''(\omega)}{u^2 - \omega^2}\,du \qquad (17)$$

$$G''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi}\int_0^\infty \frac{G'(u) - G'(\omega)}{u^2 - \omega^2}\,du \qquad (18)$$

Les fonctions à intégrer dans (17) et (18) présentent des discontinuités mais sont prolongeables par continuité. Ainsi, lorsque la fonction intégrer est discontinue, la discontinuité est comblée par la moyenne entre le point précédent et le point suivant. Nous avons donc calculé G' à partir de G'' mesuré et de (17). De même nous avons calculé G'' à partir de G' mesuré et de la relation (18). Pour le calcul de G', la valeur de G' mesurée à très haute fréquence a été assimilée à G' « à l'infini ».

On constate au passage, que l'étude à haute fréquence revêt une importance capitale car elle fixe la valeur asymptotique de G'.

Le très bon accord (Figure 8) entre valeurs calculées par (17) et (18) et mesurées expérimentalement, valide définitivement l'approche et permet maintenant d'appliquer la technique à divers matériaux.

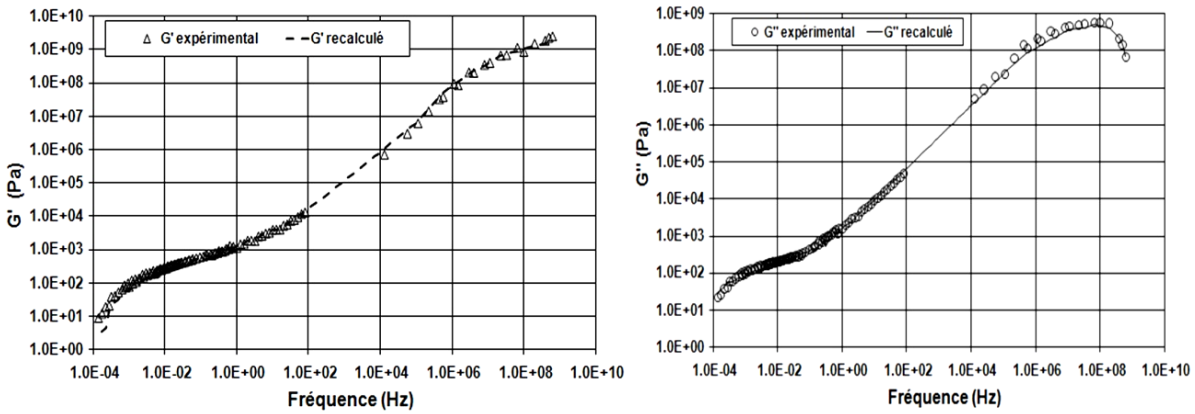


Figure 8. Application des relations de Kramers-Krönig à la courbe maîtresse du miel. Figure de gauche : G'. Figure de droite G''.

2.2.4. Application à un fluide de l'agroalimentaire, le miel [CERE-10c].

Comme la fermentation du miel réduit considérablement ses atouts gustatifs, sa teneur en eau doit être modérée. En Europe, cette teneur est régie par la Directive 74/409/EEC du 22 Juillet 1974. Elle limite la teneur en eau à 20 %. Au-delà, le produit ne peut plus s'appeler miel. Seul le miel d'acacia peut faire exception à cette règle. Dans cette partie de l'étude, la méthode à réflexion multiples à 10 MHz a été utilisée pour la détermination de la teneur en eau des miels à partir de G' et G''. Comme nous l'avons vu précédemment, à haute fréquence, la transition vitreuse se produit à la température ambiante (Figure 7). Ceci est dû au fait, qu'à haute fréquence, le temps de sollicitation est beaucoup plus faible que le temps de relaxation, par conséquent, les molécules n'ont pas suffisamment de temps pour se réorganiser et donc le miel se comporte comme un solide. Pour les basses fréquences, le temps de sollicitation est beaucoup plus élevé que le temps de relaxation ainsi, les molécules ont suffisamment le temps de se réorganiser et le miel se comporte comme un fluide. Comme la densité ρ du miel dépend de la teneur en eau, le calcul de G' et G'' n'est pas possible si la teneur en eau est inconnue. Ainsi, les paramètres de G' et G'' proprement dits, ne sont pas intéressants dans ce cas. Nous allons utiliser la quantité tan(δ) définie comme le rapport (G''/G') et qui peut être obtenue sans la connaissance de la densité du matériau étudié, au regard des équations (10) et (11).

Si tan(δ)>>1, le matériau viscoélastique est vu comme un matériau plus visqueux qu'élastique. Inversement, si tan(δ)<<1, le comportement élastique du matériau est plus marqué. Pour un matériau donné, il est possible de passer de tan(δ) <1 à tan(δ)>1 avec une augmentation de la température. Pour l'analyse hautes fréquences du miel (plus de 10 MHz), la température pour laquelle tan(δ)=1 correspond au début de la transition alpha (associé au plateau vitreux). Le début de ce plateau est directement lié à la réduction du volume libre des chaines de polymère. Comme l'introduction de molécules d'eau aura une incidence sur le volume libre et les liaisons hydrogène, on peut imaginer que le début du plateau vitreux sera très influencé par la teneur en eau. Ceci a déjà été observé par différents auteurs en utilisant des analyses par calorimétrie différentielle (DSC). Nous avons travaillé sur des miels achetés dans le commerce ayant des teneurs en eau variant de 15 à 18%. Pour atteindre des pourcentages d'eau supérieurs un des miels a été dilué. Les teneurs en eau mesurées avec un réfractomètre optique (réfractomètre Atago pocket ©), ont été reportées dans le tableau 3. Pour chaque échantillon de miel, nous avons fait varier la température afin de déterminer la température pour laquelle tan(δ) = 1. Cette température a été appelée T_{VPB} (température pour

le début du plateau vitreux; en anglais : Temperature Vitreous Plateau Beginning). Les valeurs obtenues pour la T_{VPB} pour chaque teneur en eau ont été reportées dans le tableau 3.

% d'eau	Température (T_{VPB} °C)	% d'eau	Température (T_{VPB} °C)
15.5 ± 0.2	23.5 ± 0.5	17.5 ± 0.2	16.0 ± 0.5
15.9 ± 0.2	22.9 ± 0.5	17.6 ± 0.2	15.8 ± 0.5
16.1 ± 0.2	23.0 ± 0.5	17.8 ± 0.2	15.3 ± 0.5
16.3 ± 0.2	20.5 ± 0.5	17.8 ± 0.2	15.0 ± 0.5
16.4 ± 0.2	20.0 ± 0.5	18.4 ± 0.2	12.8 ± 0.5
17.2 ± 0.2	18.0 ± 0.5	18.6 ± 0.2	12.4 ± 0.5
17.3 ± 0.2	17.3 ± 0.5	19.4 ± 0.2	9.3 ± 0.5
17.4 ± 0.2	16.0 ± 0.5	20.8 ± 0.2	3.1 ± 0.5

Tableau 3. Caractéristiques des miels analysés et valeur de T_{VPB}.

En utilisant ces données, nous avons reporté la teneur en eau des miels en fonction de la température sur la figure 9. Sur la base d'une simple régression linéaire, avec un coefficient de détermination (R^2) égal à 0.99, la relation suivante a été obtenue :

$$T_{VPB}\,(°C) = -3.95\,M + 85.5 \qquad (19)$$

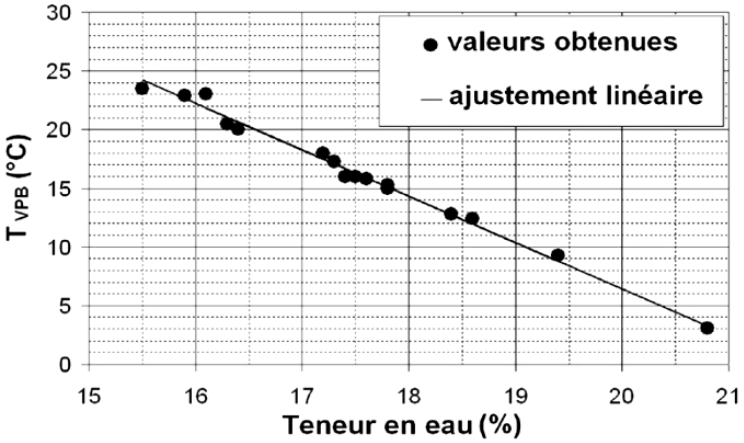


Figure 9. Lien entre la température de transition vitreuse mesurée à une fréquence de 10 MHz et la teneur en eau du miel.

Sur cette figure, les erreurs n'ont pas été rapportées pour plus de clarté. Toutefois, pour nos mesures, nous avons une incertitude de 0.5 °C pour la température et une incertitude de 0.2 % pour la teneur en eau mesurée avec le refractomètre optique. En utilisant la relation (19) et le fait que l'incertitude sur T_{VPB} est égale à 0.5 °C, l'incertitude sur M peut être calculée. Nous avons, en utilisant la méthode à réflexion multiple, une incertitude pour M de 0.13%. Cette méthode s'avère donc très précise car elle permet de distinguer des variations très petites de la teneur en eau. La température de T_{VPB} pourrait servir comme critère contrôle qualité : des miels avec une T_{VPB} inférieure à 5°C possèdent une teneur en eau supérieure à 20%, pouvant être considérés comme de mauvaise qualité selon les normes européennes, tandis que les miels de bonne qualité auraient une T_{VPB} d'environ 14°C, ce qui garantirait une teneur en eau inférieure à 18%. L'intérêt éventuel d'une telle approche serait à terme une implémentation directe sur les pots en utilisant alors l'épaisseur de verre comme LAR. Les travaux continuent encore dans cette direction.

3. Viscosimétrie à ondes longitudinales.

3.1. Rhéologie à ondes longitudinales : présentation [DUKH-09].

A l'image des modules G' et G'' définis lorsque la sollicitation est purement transverse, il est possible de définir des modules longitudinaux complexes appelés M' et M'' lorsque l'on s'intéresse à une propagation longitudinale.

Si cette fois V_L désigne la vitesse longitudinale dans le matériau viscoélastique et α_L son atténuation alors :

$$M' = \rho V_L^{\,2} \frac{1-\left(\frac{\alpha_L V_L}{\omega}\right)^2}{\left(1+\left(\frac{\alpha_L V_L}{\omega}\right)^2\right)^2} \quad \text{et} \quad M'' = \rho V_L^{\,2} \frac{\frac{2\alpha_L V_L}{\omega}}{\left(1+\left(\frac{\alpha_L V_L}{\omega}\right)^2\right)^2} \tag{20}$$

Par analogie avec la définition de la viscosité de cisaillement (η=G''/ω) on définit la viscosité longitudinale η_L comme (M''/ω). Comme en général l'atténuation longitudinale dans les liquides viscoélastiques est assez faible (loin de transitions de comportement), on utilise souvent une expression simplifiée :

$$\eta_L \approx \frac{2\alpha_L \rho V_L^{\,3}}{(2\pi f)^2} \tag{21}$$

L'avantage majeur ici est que les ondes longitudinales se propagent facilement dans les matériaux viscoélastiques. Ainsi l'accès à M' et M'' est direct via la mesure de V_L et α_L. Lorsque la viscosité n'est pas dépendante de la fréquence (liquides newtoniens), il peut être démontré que cette viscosité longitudinale peut être reliée à la viscosité de cisaillement grâce à la relation suivante:

$$\eta_L \approx \eta_b + \frac{4}{3}\eta_s \tag{22}$$

où η_s est la viscosité de cisaillement dynamique "classique", η_b est la viscosité volumique et est généralement proportionnelle à η_s. Cette viscosité de volume, qui apparaît dans l'équation de Navier-Stokes disparait pour les fluides incompressibles où seule la viscosité de cisaillement reste. Si la compressibilité du fluide est prise en compte, on pose alors $\eta_b = \Delta\, \eta_s$. Le facteur Δ est généralement compris entre 1 et 3. Par exemple, pour l'eau, Δ est d'environ 3 et est égal à 1 pour le Glycérol. Il semble cependant que cette règle n'est pas universelle et que pour certains liquides spécifiques (Δ) puisse être supérieur. Ce sujet fait toujours l'objet de recherches actuellement [JU-10][ANTL-13].Nous nous sommes donc attachés dans ce qui suit à établir un protocole de mesure rigoureux et précis de V_L et α_L et à réaliser en parallèle des mesures rhéologiques pour voir dans quelle mesure la rhéologie longitudinale pouvait apporter des informations pertinentes sur le comportement rhéologique.

Si c'est le cas, ceci peut être très intéressant, car comme les ondes longitudinales peuvent traverser les métaux, une implémentation en ligne sur des pilotes de filtration, de concentration de liquides biologiques est assez facilement envisageable.

3.2. Protocole de mesure [LAUX-13].

Le principe de mesure consiste à utiliser un transducteur ultrasonore plan qui génère dans le liquide à étudier une onde longitudinale. Ce signal, réfléchi sur le fond du récipient contenant le liquide constitue l'écho à traiter. Ensuite, pas à pas, la distance (transducteur, fond du récipient) est réduite. A chaque pas, l'écho est acquis via une interface USB/GPIB.

A la fin de l'expérience, on obtient donc un certain nombre d'échos correspondant à n distances entre le capteur et le fond du récipient. Comme la distance est réduite au cours de chaque étape de la mesure, le temps de vol (temps nécessaire à la propagation dans le liquide) des échos successifs a également été réduit. En outre, l'amplitude des échos a augmenté lors de l'expérience, car la distance est réduite et le signal ultrasonore s'est propagé sur une distance de plus en plus petite dans le liquide viscoélastique. D'un point de vue pratique, des fréquences assez élevées sont utilisées pour limiter les pertes par diffraction dues au fait que le transducteur n'est pas de taille infinie. Cependant, si les pertes par diffraction sont non négligeables nous avons mis en œuvre un protocole pour les prendre en compte [LEVE-07]. Ainsi les études suivantes ont été réalisées avec des transducteurs commerciaux à 25 ou 5 MHz. Un générateur d'impulsions Sofranel panametrics 5800 a été utilisé pour exciter les transducteurs. Tous les déplacements ont été assurés par un moteur pas à pas Newport Micro-controle avec une précision de ± 1 µm. Les échos, affichés sur un oscilloscope Lecroy LT374M ont été acquis avec 20000 points et une base de temps de 0.5 ms conduisant à un pas d'échantillonnage de 0.25 ns et une fréquence d'échantillonnage de 4 GHz. Pour chaque expérience, le déplacement total du moteur était de 6 mm et nous avons acquis 30 échos. Le système (liquide - récipient – capteur - moteur) a été mis dans un incubateur KB 53 afin d'obtenir une très bonne régulation de température à 20 ± 0.1 °C.

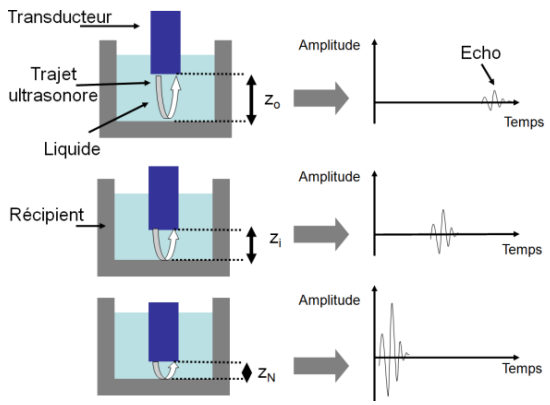
Comme nous étudions des matériaux viscoélastiques, tous les paramètres ultrasonores peuvent dépendre de la fréquence. Ainsi, le traitement du signal suivant a été utilisé pour extraire toutes les informations en fonction de la fréquence :

- Dans un premier temps, la transformée de Fourier rapide (FFT) en module et phase de chaque écho acquis est effectuée. Des étapes préliminaires de suppression d'échos d'allers–retours sont parfois nécessaires et non détaillées ici. Concernant la phase, il est nécessaire de la « dérouler » au préalable, pour supprimer les sauts de phase.

- Pour chaque fréquence le logarithme du module de la FFT est tracé. Ceci conduit à l'atténuation α du signal ultrasonore en fonction de la fréquence. Ensuite, la vitesse est également évaluée en fonction de la fréquence en utilisant la phase FFT à chaque fréquence.

- Ensuite en utilisant (21) la viscosité longitudinale peut être calculée pour chaque fréquence de la bande passante du capteur (Figures 10a et 10b). Ceci permet de voir en particulier si la viscosité évolue beaucoup ou pas en fonction de la fréquence. On peut aussi tracer α en fonction de $(2\pi^2 f^2)/(\rho V_L^3)$. Si le matériau est Newtonien ou si la viscosité évolue peu sur la bande passante, une droite de pente η_L est obtenue.

Le temps nécessaire pour effectuer la mesure et le traitement du signal est d'environ 2 minutes et donc, cette approche est très intéressante pour traiter un grand nombre d'échantillons ou des échantillons qui peuvent rapidement évoluer.



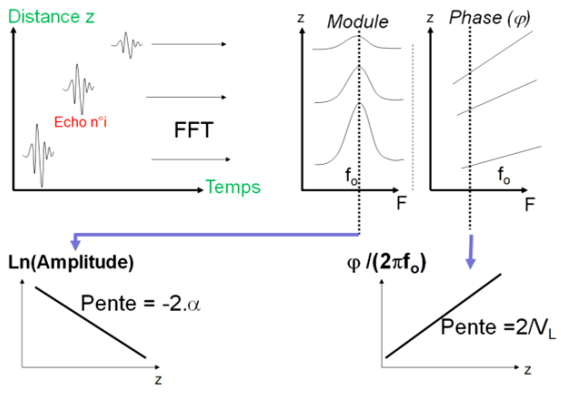


Figure 10a. Acquisition de données. *Figure 10b. Principe du traitement du signal.*

3.3. Validation et application à l'eau de coco et au jus de mangue [LAUX-13] [LAUX-14].

3.3.1. Validation sur du Glycérol.

Le Glycérol a été largement étudié par Litovitz [PICC-57] dans les années 50. Ses recommandations concernant la valeur de $\Delta=\eta_b/\eta_s$ pour ce liquide font référence. Il donne $(\eta_b/\eta_s)=1\pm0.12$. D'une part nous avons mesuré η_s avec un viscosimètre RhéolabQC (Anton Paar). Ensuite, grâce au protocole précédent, nous avons évalué η_L et M' de 3 à 9 MHz. Nous avons dû choisir un capteur de fréquence centrale 5 MHz au lieu de 25 MHz car le Glycérol est trop atténuant pour pouvoir travailler à 25 MHz. La value de M', quasiment constante de 3 à 9 MHz est reporté sur la figure 11 avec les valeurs de Litovitz. L'accord entre nos mesures et les siennes est très bon. Dans un second temps le tracé de α en fonction de $(2\pi^2 f^2)/(\rho V_L^3)$, linéaire (ce qui est attendu, le Glycérol étant Newtonien) a donné $\eta_L=2.32\pm0.04$ Pa.s (Figure 12). En utilisant $\eta_s=0.98$ Pa.s (T°C=23.5°C) obtenu avec le viscosimètre, ceci à conduit à $\eta_B=1.01\pm0.04$ Pa.s. Ce résultat conforme aux valeurs de Litovitz, valide notre approche.

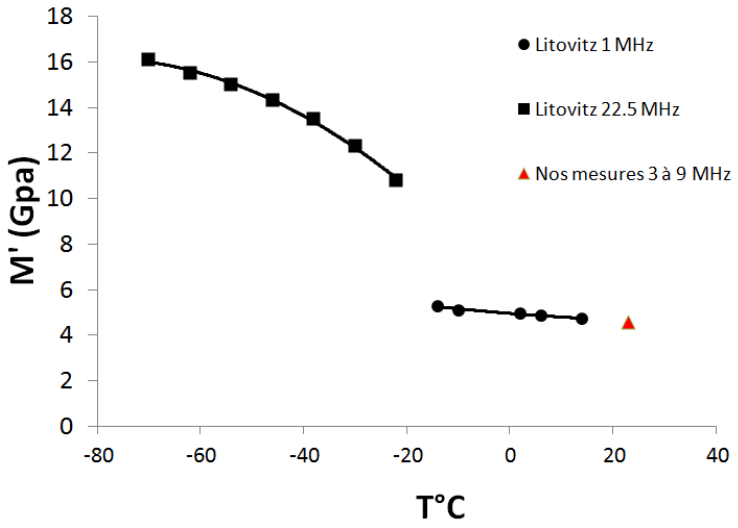


Figure 11. M' du Glycérol en fonction de la Température. Fréquence 5 MHz.

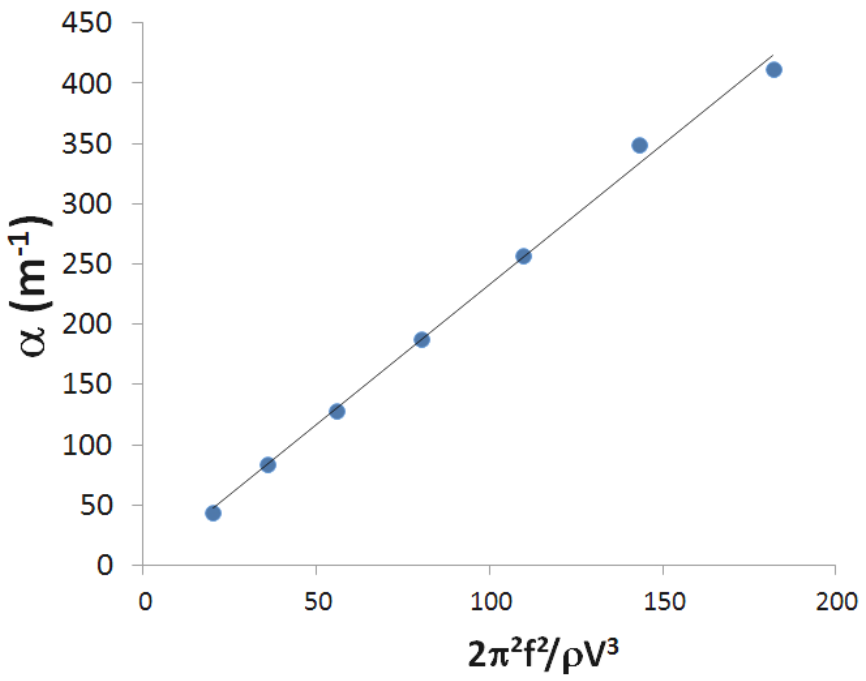


Figure 12. Relation entre $\alpha(m^{-1})$ et $(2\pi^2f^2/\rho V_L^{3})$. La pente vaut η_L=2.32 ± 0.04Pa.s.

3.3.2. Test : Eau sucrée – Eau de coco.

Si la validation précédente est importante, elle concerne cependant des valeurs de viscosités assez élevées. Dans le domaine agroalimentaire on rencontre souvent des jus, des solutions sucrées qui ont des viscosités bien plus faibles, comparables à celles de l'eau. C'est pourquoi la méthode a été testée sur une solution modèle : mélange (eau/ saccharose) puis sur un fluide agroalimentaire simple, l'eau de coco recherchée pour ses qualités énergisantes actuellement. Pour de faibles valeurs de teneur en sucre la méthode en ondes transverses n'est pas assez sensible et dans ce cas l'approche longitudinale peut être très intéressante. Selon Greenwood [GREE-06] de telles solutions binaires se comportent comme des liquides Newtoniens même pour des teneurs en sucre importante (60%). Après les mesures de vitesse et de l'atténuation, la viscosité longitudinale a été calculée en fonction de la teneur en saccharose. Pour la densité, nous avons utilisé la relation donnée par Contreras [CONT-92]. Nous avons décidé de travailler avec de petits volumes (environ 1 ml) afin de valider la méthode sur de petites quantités de jus. Ce point est important lorsque de nombreuses analyses (physiques, chimiques ...) doivent être effectuées. Par conséquent, le déplacement total du capteur est faible. Pour les faibles teneurs en sucre la variation d'amplitude est par conséquent très faible, d'où la précision sur l'estimation de la viscosité longitudinale valant ± 0.9 mPa.s. Cette précision pourrait être largement améliorée grâce à des volumes plus élevés. Sur la figure 13a est reportée la viscosité longitudinale mesurée par ultrasons en fonction de la viscosité de cisaillement donnée dans la littérature. Nous observons une proportionnalité claire ce qui valide le comportement newtonien de la solution. L'ajustement $\eta_L = 4.39\eta_s$, conduit à $\Delta = 3.05 \pm 0.09$. Ceci est très intéressant car pour de l'eau $\Delta = 3$. Le fait que nous ayons trouvé $\Delta = 3$, comme pour l'eau signifie que la structure interne du fluide n'a pas été modifiée en profondeur et justifie le terme de « liquide léger » utilisé par Greenwood.

Le même travail effectué pour des eaux de coco, fluide Newtonien (en collaboration avec A. Prades de l'UMR Qualisud) a conduit à $\Delta = 3.5$ et la corrélation linéaire entre η_L et η_s a été vérifiée jusqu'à 60 % de teneur en sucre (Figure 13b).

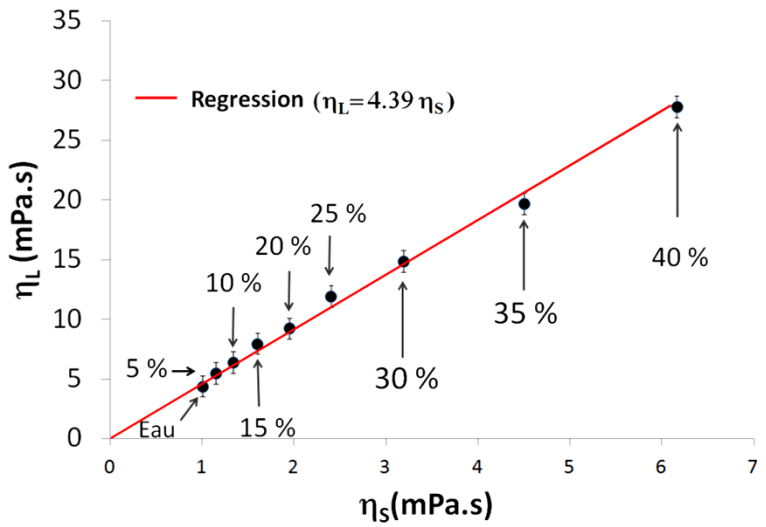


Figure 13a. Corrélation η_L et η_s pour des solutions (eau / saccharose).

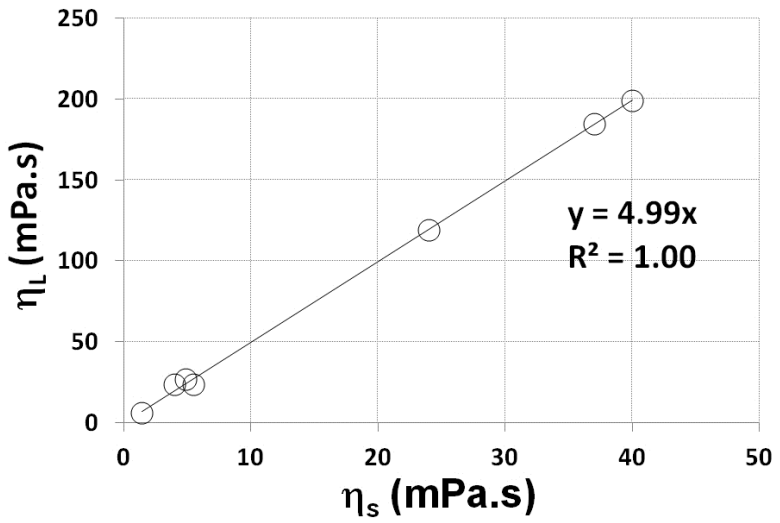


Figure 13b. Corrélation η_L et η_s pour des eaux de coco (Fluide Newtonien). Teneur en sucres maximale : 60 %.

3.3.3. Analyse d'un fluide rhéofluidifiant : jus de mangue.

Pour terminer cette étude en ondes longitudinales, la procédure testée et validée sur fluides et matériaux modèles Newtoniens a été appliquée toujours en collaboration avec l'UMR Qualisud (M.Valente) à un jus réel, le jus de mangue qui, comme nous allons le voir présente un comportement rhéologique complexe. Nous allons voir que l'analyse ultrasonore haute fréquence est en parfait accord avec les mesures rhéologiques, plus lourdes, plus longues et utilisant un matériel beaucoup plus onéreux.

Deux lots de variété Kent (respectivement 41 et 25 fruits) et un de variété Keitt (42 fruits) ont été achetés chez un producteur de mangues en Andalousie. Les fruits ont été récoltés à leur stade de maturité commerciale. Les fruits de chaque lot ont été divisés en différents cartons qui ont été placés dans une chambre de maturation (Binder KBF 720) de 720 L. Température et humidité ont été respectivement fixés à 22 ° C et 80% d'humidité relative pendant trois semaines. Cinq à six fruits ont été choisis périodiquement au hasard tous les deux ou trois

jours et analysés afin d'obtenir des fruits ayant une large gamme de maturité. Après épluchage et découpe, tous les morceaux ont été introduits dans un presse-agrumes (Whole Fruit Juicer LTK7189) pour séparer le jus de la fraction solide. Le jus obtenu a été ensuite centrifugé pendant quinze minutes à 10000 rpm (Avanti - JE, Beckman Coulter Inc.) afin d'éliminer les débris cellulaires et les petites particules. Les échantillons de surnageant ont été prélevés et congelés pour être analysés plus tard. La teneur en sucres (en °BRIX, noté aussi SSC pour Soluble Solid Content) a été mesurée par réfractométrie optique à 20 ° C à l'aide d'un réfractomètre numérique portable, Atago (Tokyo, Japon) allant de 0,0 à 33,0° Brix. Dans la suite nous utiliserons la notation SSC plutôt que Brix.

Les mesures de viscosité de cisaillement apparente ont été effectuées en utilisant un rhéomètre Physica MCR301 (Anton Paar, Allemagne) équipé d'une cellule de mesure Couette (DG27/T2000/SS). La température des échantillons a été fixée à 20 ± 0,1 ° C en utilisant un système Peltier et un fluide circulateur (Viscotherm VT 2) contrôlé directement à partir du viscosimètre. Après 5 min de stabilisation thermique, chaque échantillon de 11 ml a été soumis à un test d'écoulement pour des taux de cisaillement allant de 10 à 400 s^{-1}.

Les mesures ultrasonores ont été réalisées en suivant la procédure précédemment décrite. Le système transducteur, moteurs, récipient contenant le jus, a été placé dans une étuve thermostatée à 20° (Figure 14).

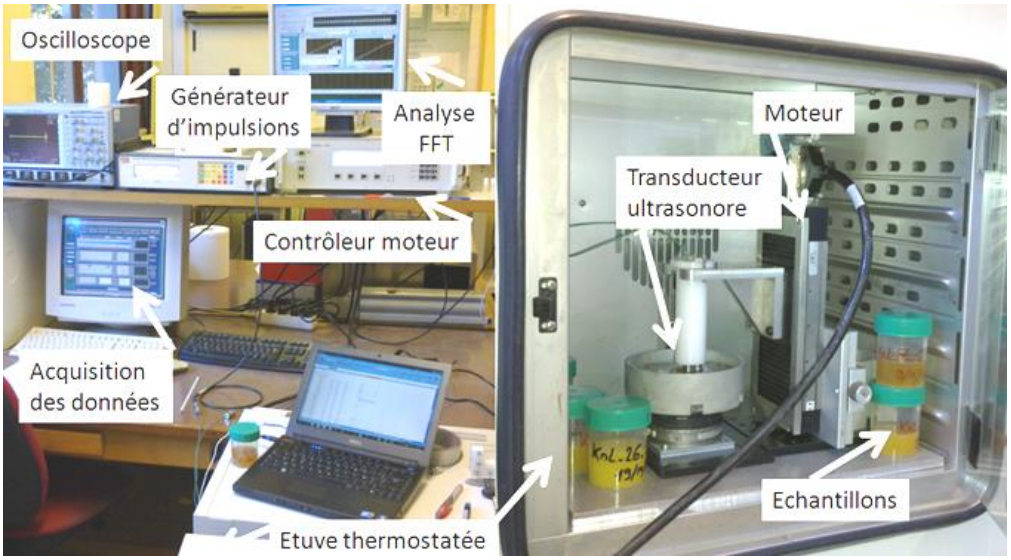


Figure 14. Système expérimental pour l'étude ultrasonore des jus de mangues.

L'évolution de la vitesse longitudinale à 20 ° C en fonction du SSC est reportée Figure 15a. Il est à noter que pour l'eau nous avons trouvé 1482 ± 2 m.s $^{-1}$. Un tel résultat est en parfait accord avec la valeur recommandée pour l'eau par Briggs [BRIG-10]. Pour les jus de mangue, la précision est également 2 m.s^{-1} menant à la conclusion que la variabilité observée figure 15a pour un même SSC, n'est pas due au protocole expérimental mais à des changements dans la composition des jus de fruits. D'un point de vue qualitatif, on peut observer que pour des SSC supérieurs à 12-13% la pente de la courbe est plus élevée que celle observée pour les SSC inférieurs à 12-13 %. Comme il est bien connu qu'il est très difficile d'établir un lien qualitatif précis entre vitesse et composition pour les système complexes comprenant plusieurs composés [CONT-92], nous avons décidé de concentrer notre attention sur

l'atténuation (mesurée avec un transducteur à 25 MHz) qui est généralement plus sensible à la composition. Ainsi, l'analyse de la vitesse restera ici qualitative.

La principale conclusion est qu'il semble que, après 12-13 % SSC, un autre paramètre qui n'est pas un sucre simple inclus dans le SSC a une influence sur les données. La figure 15b montre l'atténuation en $dB.m^{-1}$ en fonction du SSC tous les échantillons de jus. Pour l'eau, nous avons trouvé 148 $dB.m^{-1}$ ce qui est en accord avec la valeur recommandée par Briggs. Ici nous avons utilisé les dB (comme Briggs) et non les Neper ou m^{-1}. La conversion est triviale : $\alpha_{dB}=8.68\alpha$ (Néper ou m^{-1}). Ces mesures d'atténuation sont données avec une précision moyenne de ± 30 $dB.m^{-1}$.

Là encore, deux grandes zones ont été clairement définies. De 0 à 12-13 SSC, l'atténuation n'augmente pas beaucoup. Au-delà, la variabilité est très élevée et pour un SSC donné, l'atténuation peut être multipliée par un facteur deux en fonction de l'échantillon analysé. On peut soupçonner les effets des substances pectiques solubles qui apparaissent au cours de la maturation des mangues en raison du ramollissement de la pulpe et de la destruction les parois cellulaires.

Afin d'aller plus loin, et de confirmer que la grande variabilité était vraiment due à la composition de jus et pas à un autre paramètre (par exemple de petites particules causant la diffusion des ondes ultrasonores), des essais d'écoulement ont été réalisés pour les échantillons sélectionnés Figure 15b.

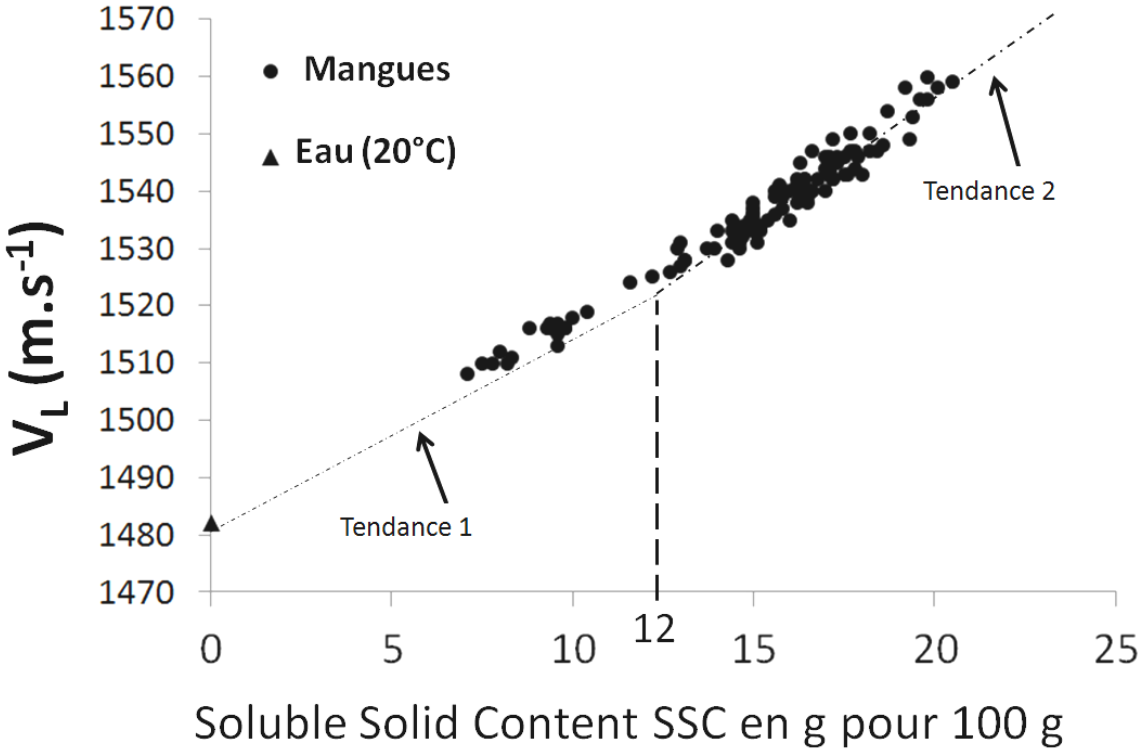


Figure 15a. Vitesse longitudinale en fonction du SSC.

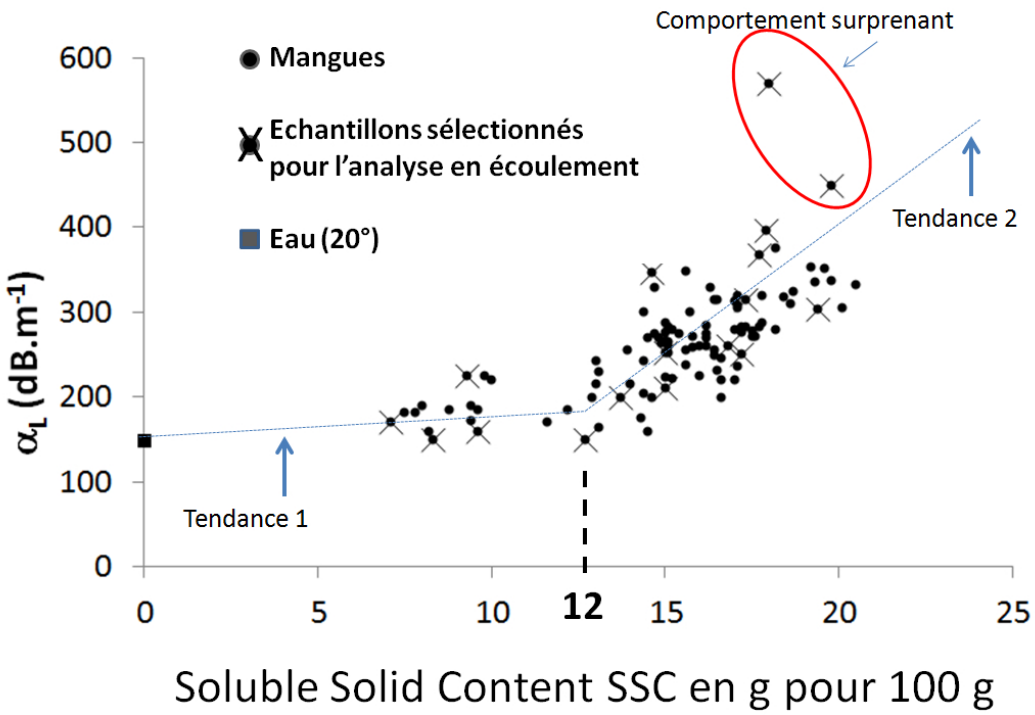


Figure 15b. Atténuation longitudinale à 25 MHz en fonction du SSC.

En particulier, deux échantillons ayant des SSC valant 18 % et 19,8% peuvent sembler hors tendance (le plus sucré étant moins atténuant donc moins visqueux) et les résultats des essais d'écoulement seront très intéressants. Les échantillons sélectionnés pour les essais d'écoulement ont été choisis de telle manière que, pour un SSC donné on couvre toute la variabilité observée sur l'atténuation mesurée par ultrasons.

Pour tous les échantillons ayant un SSC inférieur à 13% le comportement s'est avéré Newtonien. Au contraire, au-delà de 13% SSC tous les échantillons analysés pour des taux de cisaillement entre 10 et 400 s^{-1} ont présenté un comportement rhéofluidifiant confirmant le rôle joué par les substances pectiques solubles. En effet, les pectines étant de très longues molécules, les forts taux de cisaillement ont tendance à les aligner et à fluidifier le système.

Pour les échantillons Newtoniens, la corrélation entre η_L et η_s a donné $\eta_L \sim 4\eta_s$ ce qui assez proche de la solution simple (eau/ saccharose). Il n'est pas étonnant de trouver une valeur un peu différente car d'autres sucres simples comme le fructose ou le glucose sont quand même présents. Pour les échantillons rhéofluidifiants, cette corrélation dépend du taux de cisaillement.

Sur la figure 16 qui représente les courbes d'écoulement on peut constater que les deux échantillons à 18 et 19.6 % SSC présentent aussi un comportement étrange, l'échantillon 19.6 % SSC étant moins visqueux que celui à 18 % SSC.

Ainsi, même si les fréquences d'analyses sont très différentes, les comportements globaux sont identiques avec les deux approches. Dans ce contexte, la méthode ultrasonore, plus rapide peut à mon avis constituer un pré test pour sélectionner des échantillons intéressants pour lesquels une analyse rhéologique complète est nécessaire.

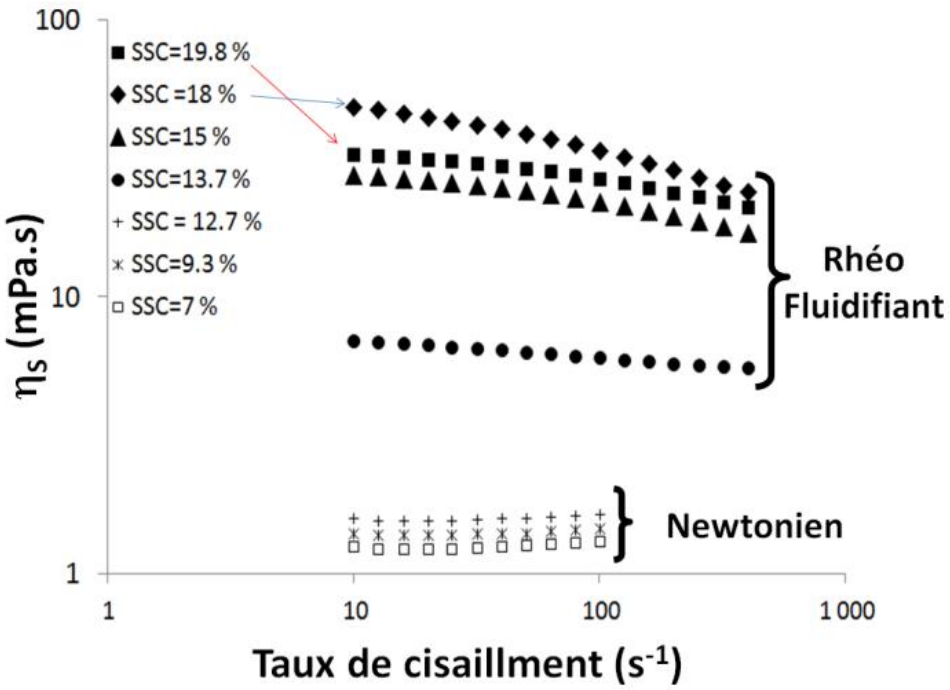


Figure 16. Viscosité mesurée en écoulement Couette.

4. Rhéoacoustique à ondes longitudinales pour l'étude des propriétés des muscles : myopathie de Duchenne.

4.1. Contexte et objectifs de l'étude.

Dans les paragraphes précédents, les méthodes échographiques que j'ai présentées ont permis d'évaluer des paramètres rhéologiques clairement identifiés en mode longitudinal ou transverse. En ce qui concerne les études portant sur les muscles, le problème devient très complexe pour une raison assez simple : les ondes transverses hautes fréquences qui permettraient d'avoir des informations pertinentes sur G' et G'' ou sur la viscosité et de la résolution spatiale ne se propagent pas ou très mal dans les muscles et les ondes longitudinales qui elles se propagent manquent de sensibilité aux pathologies. Les méthodes modernes comme l'élastographie qui elles utilisent des ondes longitudinales hautes fréquences et des ondes transverses basses fréquences permettent d'évaluer les constantes élastiques des muscles mais aujourd'hui ne permettent pas de travailler sur de petits échantillons. Par ailleurs les élastographes sont très coûteux. Pour ces raisons nous avons donc mis au point une approche expérimentale spécifique, les approches classiques ne permettant pas de fournir de réponse.

Contrairement aux paragraphes précédents, dans les thèses de A. Leydier [LEYD-08] et H. Blasco [BLAS-10] sur ce sujet, nous n'avons pas essayé d'évaluer les modules élastiques, l'objectif étant plutôt de trouver un traceur ultrasonore de la pathologie. La pathologie musculaire se traduisant par une modification structurale du muscle (adipose, fibrose), nous avons concentré notre attention sur l'atténuation longitudinale qui est sensible au hétérogénéités [LIN-88][TERV-85] car elles peuvent diffuser énormément l'onde ultrasonore si la fréquence est bien choisie.

4.2. Eléments concernant la myopathie de Duchenne.

La myopathie de Duchenne est causée par l'absence de dystrophine, une protéine qui joue un rôle fondamental d'un point de vue mécanique en assurant l'intégrité des membranes musculaires. Une des conséquences majeures d'un déficit en dystrophine est la dégénérescence des fibres musculaires et une perte progressive de la force musculaire. Diverses modifications structurales du muscle, visibles optiquement de cette atteinte sont : l'invasion graisseuse, l'apparition de fibrose, la modification de l'allure des cellules, la perte de régénération cellulaire [LYNC-07][KOEN-98]. L'objectif de cette étude est de trouver un paramètre ultrasonore capable de donner des informations pertinentes liées à la microstructure du muscle malade. Cette étude "in vitro" porte sur la souris MdX, modèle animal de la myopathie de Duchenne. Pour les souris Mdx, tous les muscles squelettiques sont affectés par une nécrose. Cette dégénérescence commence quinze jours après la naissance, mais seulement le muscle du diaphragme a une évolution qui est comparable à l'évolution observée dans la myopathie humaine [FAUL-08][GROU-08][STRA-97]. (Figures 17a et b).

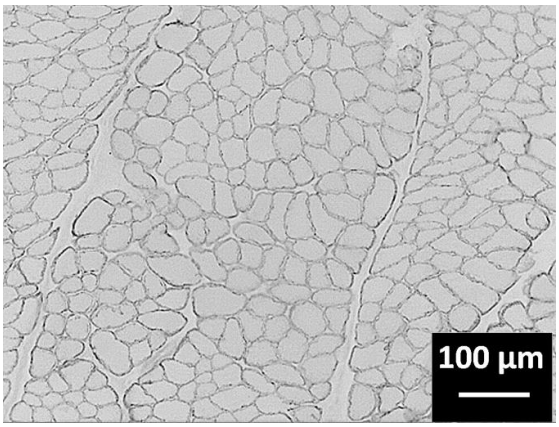


Figure 17a : structure d'un diaphragme de souris saine (BL10).

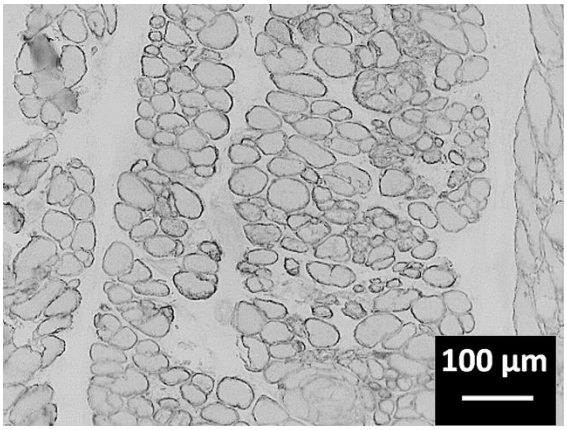


Figure 17b : structure d'un diaphragme de souris MdX : invasion graisseuse, fibreuse, et dégénérescence des cellules.

Même si les symptômes observés chez les souris sont atténuées par rapport à la myopathie humaine, cet animal constitue un excellent modèle. Par conséquent, le diaphragme MdX (petit échantillon : voir figure 18) a été choisi pour la présente étude.

4.3. Echantillons et protocole de mesure [LAUX-10][LEYD-08].

Les souris saines utilisées comme témoins sont des souris sauvages classées (C57BL/10). Les souris déficientes en dystrophine sont des souris classées MdX. Ces souris proviennent du laboratoire Jackson (Bar Harbor, ME, USA) et sont sélectionnées dans les tranches d'âge suivantes : 3, 10, 12, 18 mois. L'étude a été approuvée par le comité institutionnel de soin animal universitaire (numéro d'agrément 1 34-545). En pratique, les diaphragmes sont disséqués immédiatement après la mort de l'animal et divisés en 2 parties suivant le protocole standard de dissection. La dissection a été effectuée quelques minutes avant la mesure ultrasonore ce qui a permis l'étude de tissus frais ayant conservé leurs propriétés viscoélastiques. Une fois la mesure ultrasonore effectuée en quelques minutes, les échantillons ont été cryogénisés à l'azote liquide et transportés au CHRU Arnauld de Villeneuve dans l'unité « physiologie et médecine expérimentale du cœur et des muscles » (UMR INSERM 1046) dirigée par le Professeur Jacques Mercier pour analyse histomorphologique : après réalisation de fines lamelles de diaphragme à l'aide d'un microtome, une analyse d'image (logiciel HistoLab) a été effectuée pour estimer le pourcentage de zone musculaire et graisseuse.

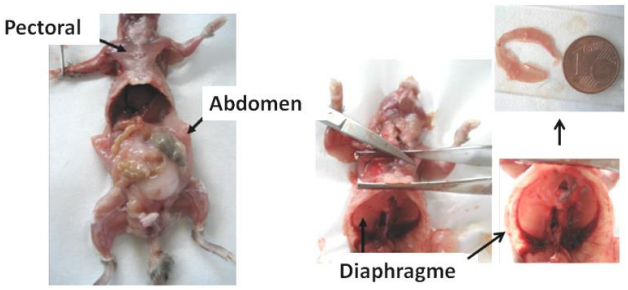


Figure 18. Prélèvement du diaphragme.

4.4. Approche ultrasonore.

Pour mesurer l'atténuation ultrasonore, le protocole de mesure est le même que celui utilisé pour les liquides. L'idée est de comprimer légèrement le diaphragme avec un transducteur ultrasonore et d'analyser le signal qui effectue le parcours suivant : propagation aller dans le diaphragme, réflexion sur un support rigide, propagation retour dans le diaphragme. Si le diaphragme est comprimé pas à pas, son épaisseur est peu à peu réduite. Le temps de parcours du signal est réduit peu à peu. Comme pour les liquides, ceci permet d'évaluer la vitesse ultrasonore et l'atténuation. Cependant ici, compte tenu de la taille et de l'épaisseur du diaphragme, la réduction d'épaisseur doit être infime pour ne pas détériorer l'échantillon. Pour toutes les mesures réalisées les compressions ont conduit à une réduction d'épaisseur de l'ordre de 100 µm. Compte tenu de la faible épaisseur des diaphragmes (environ 500 µm), pour éviter l'overlapping d'échos il a été nécessaire de travailler à haute fréquence. Nous avons choisi une fréquence de 50 MHz avec une bande passante de ± 20 MHz, ce qui correspond dans le muscle à une longueur d'onde principale de 30 µm si l'on suppose que la vitesse longitudinale est voisine de 1600 $m.s^{-1}$. Cette longueur d'onde, voisine de la taille des cellules musculaires, des amas graisseux s'infiltrant dans le muscle et de la taille des zones fibreuses induites par la maladie a permis de se mettre dans des conditions de type (diffuseur~λ) et d'augmenter l'atténuation par diffusion. Pour s'adapter aux dimensions latérales des échantillons, la ligne à retard est un petit barreau de silice de diamètre 3 mm. Un cristal piézoélectrique d'épaisseur voisine de 40 µm déposé sur cette ligne à retard assure la génération et la réception des ultrasons (Figure 19).

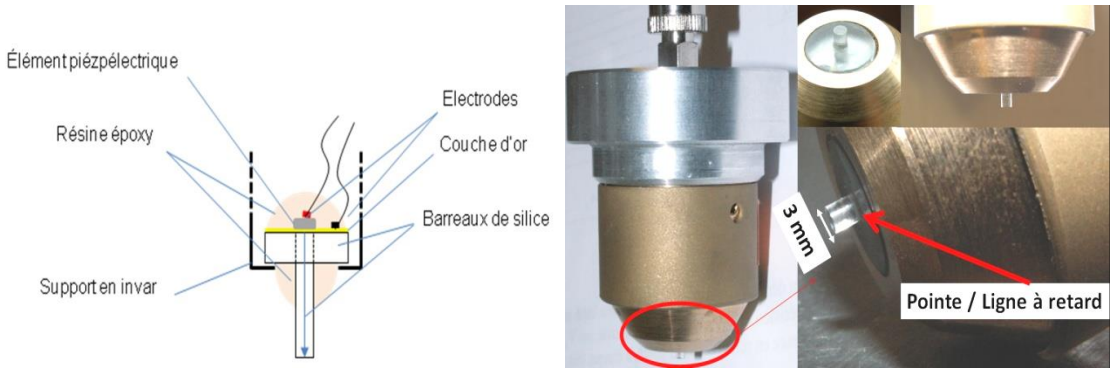


Figure 19. Description du capteur à gauche et photo du capteur usiné à droite.

4.5. Résultats : corrélation entre les mesures ultrasonores et les caractéristiques des muscles [LAUX-10].

La figure 20 représente l'atténuation des ultrasons haute fréquence en fonction du pourcentage non musculaire. Nous avons étudié 5 lots de souris âgés de 3, 10, 12, 18 mois. Chaque lot correspond à 7 souris BL10 (saines) et 7 souris Mdx. Avant chaque mesure ultrasonore nous avons procédé à une biopsie sur l'animal pour prélever le diaphragme. Ensuite nous avons appliqué en 7 endroits différents du diaphragme la sonde ultrasonore. Chaque point représenté sur la figure 20 correspond à la moyenne des mesures effectuées. Nous avons pu par ailleurs vérifier que la vitesse longitudinale ne variait pas ou peu entre les différentes populations. Comme la masse volumique varie elle aussi assez peu, cette évolution d'atténuation pourrait être utilisée pour calculer M' et M'' en se donnant une valeur fixe pour V_L et ρ. Ceci ne présentant aucun intérêt supplémentaire dans la recherche d'un traceur ultrasonore en lien avec la pathologie, ce travail n'a pas été effectué. Deux zones sont clairement différenciables : la zone BL10 correspondant aux souris saines où l'atténuation ultrasonore varie entre 8 et 16 $dB.mm^{-1}$, et la zone Mdx correspondant aux souris déficientes en dystrophine où l'atténuation ultrasonore varie entre 17 et 32 $dB.mm^{-1}$. Indépendamment de l'âge nous pouvons différencier les souris saines et les souris MdX au moyen d'ondes longitudinales hautes fréquences.

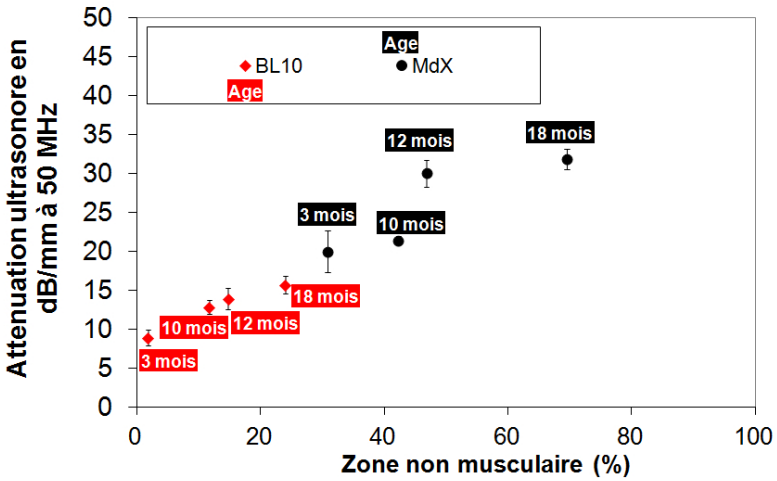


Figure 20. Atténuation ultrasonore à 50 MHz en fonction du pourcentage non musculaire.

5. Conclusion.

Cette partie, dédiée aux approches échographiques en lien avec les propriétés rhéologiques des matériaux viscoélastiques et illustrée par divers exemples du domaine du vivant permet de tirer plusieurs conclusions :

- Le fait de travailler à très haute fréquence conduit à observer des phénomènes comme les transitions vitreuses à l'ambiante et peut donc éviter l'utilisation d'appareillages plus lourds comme les DSC ou les rhéomètres qui nécessitent le refroidissement des échantillons souvent à très basse température.

- Même si les ondes de cisaillement sont très utiles car elles donnent accès aux modules du rhéologue (G' et G''), la rhéologie longitudinale conduisant à M' et M'' ne doit pas être négligée car elle est plus simple à mettre en œuvre, permet de visualiser les mêmes phénomènes et d'estimer des grandeurs comme la viscosité longitudinale en lien direct avec la viscosité de cisaillement.

- Dans certains cas particuliers, il suffit juste d'analyser l'atténuation pour obtenir des informations pertinentes au regard d'autres analyses.

- Les approches ultrasonores, rapides, assez peu coûteuses et finalement assez simples à mettre en œuvre peuvent constituer une pré analyse pour sélectionner des échantilons à analyser de façon plus fine sur les rhéomètres par exemple.

Ces diverses approches, mises en place depuis 2005 permettent de disposer d'un panel conséquent de méthodes différentes pour s'adapter à de nombreuses problématiques en lien avec l'environnement local en agronomie et santé et font maintenant partie des outils de caractérisation standard de l'équipe. Par exemple, même si ce n'est pas présenté dans ce manuscrit, la réflectométrie à ondes transverses a été appliquée en collaboration avec D.Brutin (IUSTI. Marseille) pour suivre les propriétés rhéologiques de gouttes de sang en cours de séchage. Ici encore les corrélations entre mesures ultrasonores et autres approches (suivi de masse) ont été très pertinentes. Ce travail, présenté en Juin 2013 à la conférence DROPLETS 2013 fera l'objet d'un chapitre dans l'ouvrage « Droplets wetting and evaporation » à paraître en Juillet 2014 chez Elsevier.

6. Bibliographie.

[ALIG-00] I. Alig et D. Lellinger. Ultrasonic methods for characterizing polymeric material. Chemical Innovation. 30(2) (2000) 12-18.

[ANTL-13] H. Antlinger et al. An acoustic transmission sensor for the longitudinal viscosity of fluids. Sensors and actuators A. 202 (2013) 23-29.

[BLAS-10] H. Blasco. Méthodes acoustiques pour caractériser les propriétés mécaniques des mucles : approche fondamentale sur le tissu musculaire de souris. Vers une application clinique pour la dystrophie musculaire de Duchenne. Thèse de Doctorat de l'Université Montpellier 2. Soutenance le 9 Décembre 2010.

[BRIG-10] G. A. D. Briggs et O. Kolosov. Acoustic Microscopy, Oxford. University Press. 2010.

[BOOJ-82] H. C. Booj et G. P. J. M. Thoone. Generalization of Kramers-Kronig transforms and some approximations of relations between viscoelastic quantities. Rheologica acta. 21 (1982) 15-24.

[CERE-10a] V. Cereser Camara. Piézorhéomètres pour la caractérisation large bande des propriétés viscoélastiques de matériaux au voisinage de la température ambiante. Thèse de Doctorat de l'Université Montpellier 2. Soutenance le 10 Juillet 2010.

[CERE-10b] V. Cereser Camara et al. Enhanced multiple ultrasonic shear reflection method for the determination of high frequency viscoelastic properties. Ultrasonics 50 (2010) 710-715.

[CERE-10c] V. Cereser Camara and D. Laux. Moisture content in honey determination with a shear ultrasonic reflectometer. Journal of Food Engineering. 96 (2010) 93-96.

[CONT-92] N. Contreras et al. Analysis of the sugar content of fruit juices and drinks using ultrasonic velocity measurements. International journal of food science and technology. 27 (1992) 515-529.

[DUKH-09] A. S. Dukhin et P.J. Goetz, Bulk viscosity and compressibility measurement using acoustic Spectroscopy. Journal of Chemical Physics 130 (2009).

[CHOW-92] A. W. Chow et J. L. Bellin. Simultaneous acoustic wave propagation and dynamic mechanical analysis of curing of thermoset resins. Polymer Engineering and Science. 32(3) (1992) 182-190.

[FAUL-08] J. A. Faulkner et al. Diaphragm muscle strip preparation for evaluation of gene therapies in MdX mice. Clinical and Experimental Pharmacology Physiology. 35(7) (2008) 725-729.

[FERR-80] J. P. Ferry. Viscoelastic Properties of polymers. Wiley, New York, 1980.

[FREE-98] R. J. Freemantle et R. E. Challis. Combined compression and shear wave ultrasonic measurements on curing adhesives. Measurement Science and Technology. 9 (1998) 1291-1302.

[FRIG-00] M. Frigone et al. Nondestructive and in-situ monitoring of mechanical property buildup in epoxy adhesives for civil applications by propagation of ultrasonic waves. Polymer Engineering and Science. 40(3) (2000) 656-664.

[GASP-07] J. Gasparoux. Etude Rhéoacoustique de gels Polymères Polydiméthylsiloxane. Thèse de Doctorat de l'Université Montpellier 2. Soutenance le 2 Mai 2007.

[GASP-08] J. Gasparoux et al. Large frequency bands viscoelastic properties of honey. Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics. 153 (2008) 46-52.

[GREE-06] M. Greenwood et al. Measurement of the viscosity-density product using multiple reflections of ultrasonic shear horizontal waves. Ultrasonics. 44 (2006) 1031-1036.

[GROU-08] M. D. Grounds et al. Towards developing standard operating procedures for pre-clinical testing in the mdx mouse model of Duchenne muscular dystrophy. Neurobiology of Disease. 31(1) (2008) 1-19.

[JU-10] H. S. Ju et al. An empirical method to estimate the viscosity of mineral oilby meanbs of ultrasonic attenuation. IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control. 57(7) (2010) 1612-1620.

[KOEN-98] M. Koenig et al. The complete sequence of dystrophin predicts a rod-shaped cytoskeletal protein. Cell 53 (1998) 219-228.

[LAUX-10] D. Laux et al. In vitro mouse model in Duchenne muscular dystrophy diagnosis using 50-MHz ultrasound waves. Ultrasonics. 50 (2010) 741-743

[LAUX-12] D. Laux et al. High Frequency Ultrasonic Techniques Dedicated to Food Physical Properties Assessment. New Topics in Food Engineering. Nova Science Publishers. ISBN: 978-1-61209-599-8 (2012).

[LAUX-13] D. Laux et al. Shear viscosity investigation on mango juice with high frequency longitudinal ultrasonic waves and rotational viscosimetry. Food biophysics. 8(4) (2013) 233-239.

[LAUX-14] D. Laux et al. Ultrasonic evaluation of coconut water shear viscosity. In Press. Journal of Food Engineering. (2014).

[LEYD-08] A. Leydier. Mise au point de méthodes expérimentales ultrasonores visant à caractériser la myopathie de Duchène. Thèse de Doctorat de l'Université Montpellier II. Soutenance le 20 Juin 2008.

[LEVE-07] G. Lévêque et al. Correction of diffraction effects in sound velocity and absorption measurements. Measurement science and technology. 18 (2007) 3458-3462.

[LIN-88] T. Lin et al. Correlation of ultrasonic attenuation with pathologic fat and fibrosis in liver disease. Ultrasound in Medicine & Biology 14 (1988) 729-734.

[LOOT-04] D. Lootens. Ciments et suspension concentrées modèles, écoulement, encombrement et floculation. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI. 2004.

[LYNC-07] G.S. Lynch et al. Therapeutic approaches for muscle wasting disorders. Pharmacology and Therapeutics.113 (2007) 461-487.

[MASO-49] W. P. Mason et al. Measurement of shear elasticity and viscosity of liquids at ultrasonic frequencies. Physical Review. 75(6) (1949) 936-946.

[MASO-64] W. P. Mason. Physical Acoustics. Ed. Academic Press, New York, vol.1, Part A, 1964.

[ONEI-49] H. T. O'Neil. Reflection and refraction of plane shear waves in viscoelastic media. Physical Review. 75(6) (1949) 928-935.

[PICC-57] R. Piccirelli et T.A. Litovitz. Ultrasonic shear and compressional relaxation in liquid Glycerol. The journal of acoustical society of America. 29(9) (1957) 1009-1019.

[SCHR-00] K. Schröter et E. Donth. Viscosity and shear response at the dynamic glass transition of glycerol. Journal of Chemical Physics. 113(20) (2000) 9101.

[STRA-97] V. Straub et al. Animal models for muscular dystrophy show different patterns of sarcolemmal disruption . Journal of cell biology. 139(2) (1997) 375-385.

[SUN-06] Z. Sun et al. Rheometric and ultrasonic investigations of viscoelastic properties of fresh Portland cements pastes. Cement and Concrete Research. 36 (2006) 278-287.

[TERV-85] K. M. U. Tervola et al. Ultrasonic attenuation and velocity in rat liver as a function of fat content concentration: A study at 100 MHz using a scanning laser acoustic microscope. The journal of acoustical society of America. 77 (1985) 307-313.

Partie 3

Réflectométrie à ondes longitudinales pour l'analyse de la croissance de dépôts issus d'ultrafiltration.

SOMMAIRE

1. Introduction. p.77
2. Méthode ultrasonore haute fréquence pour l'analyse de la sédimentation de billes de verre. p.78
3. Implémentation de l'approche échographique sur pilote de filtration. p.85
4. Résultats expérimentaux. p.89
5. Conclusion. p.90
6. Bibliographie. p.91

1. Introduction.

Le colmatage membranaire étant une limitation majeure dans les processus de filtration, se doter d'outils de caractérisation des dépôts en cours de filtration est nécessaire pour mieux cerner les mécanismes physiques mis en jeu pendant leur croissance. En effet aujourd'hui, un des seuls paramètres mesurés est le flux. Sa diminution traduit le colmatage partiel ou total et motive l'arrêt d'un pilote pour remplacement de la membrane de filtration. Trouver des paramètres autres révélateurs d'un début de colmatage et peut-être précurseurs du phénomène est une des voies de recherche intéressante qui pourrait motiver un rétrolavage de la membrane et ainsi éviter un arrêt du pilote. C'est dans ce contexte qu'une collaboration a été initiée dès 2005 avec C. Cabassud et C. Guigui du LISBP (Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés) de Toulouse pour voir si des méthodes ultrasonores pouvaient apporter des informations dans le cadre des filtrations modèles (bentonites) qu'elles réalisaient sur des membranes planes en polysulfone. Ces méthodes ultrasonores généralement nommées UTDR (Ultrasonic Time-Domain Reflectometry) ont fait leur apparition dans les années 90 [BOND-95]. Par la suite divers auteurs [MAIR-99] [MAIR-00] [LI-02] ont utilisé l'approche dans diverses configurations. L'UTDR semblaient donner de bons résultats même s'il apparaissait qu'un facteur limitant soit l'overlapping des signaux ultrasonores à cause des très faibles épaisseurs à mesurer. C'est pourquoi généralement on s'attache à supprimer les signaux issus de la membrane seule avant filtration [LI-05][LI-06]. Des pré tests ayant été convaincants, un premier travail a débuté dans le cadre de la thèse de Julie Mendret [MEND-07] pour la mise au point d'une méthode ultrasonore visant à mesurer l'épaisseur du dépôt en ligne en cours de filtration, cette mesure étant par ailleurs comparée à des analyses optiques par triangulation, disponibles à Toulouse [MEND-07b]. Grâce à des méthodes spécifiques pour acquérir et traiter les signaux ultrasonores et extraire de l'information même en cas d'overlapping, des résultats encourageants ont été obtenus et ont motivé le dépôt d'une demande d'ANR blanche FiltraCoppe (Propriétés morphologiques et physico-chimiques de milieux poreux formés en filtration : caractérisation in-situ par des méthodes optiques, acoustiques et potentiel d'écoulement). Obtenue, elle a débuté en 2007. Le système ultrasonore a ensuite été encore utilisé à Toulouse pour effectuer des mesures complémentaires dans le cadre de la thèse de Patrick Loulergue [LOUL-12].

Le travail s'est déroulé en plusieurs phases que je vais présenter dans cette partie. Tout d'abord un gros travail a été mené sur système modèle pour évaluer les potentialités de la méthode ultrasonore. Pour ce faire j'ai travaillé avec C. André, post-doctorant recruté pendant un an dans le cadre de cette ANR sur la mesure de l'épaisseur d'un dépôt formé par sédimentation de billes de verre. Grâce à une bonne connaissance de la taille des billes introduites, nous avons pu contrôler parfaitement le processus de sédimentation, modéliser simplement la croissance de la couche de billes et comparer les modèles à la mesure ultrasonore.

Dans un second temps, la méthode a été adaptée au pilote de filtration à Toulouse avec validation préliminaire sur des étalons.

Enfin les mesures ont pu être lancées en configuration réelle en même temps que les mesures otiques.

Je me propose donc de présenter ces 3 aspects dans la suite de cette partie : 1 : ultrasons et sédimentation de billes de verre, 2 : adaptation sur pilote réel et validation, 3 : mesures et comparaison optique / acoustique.

Je focaliserai bien-sûr cette présentation sur l'aspect ultrasons. Des compléments sur la méthode optique, les processus de filtration sont disponibles dans les thèses de J. Mendret et P. Loulergue.

2. Méthode ultrasonore haute fréquence pour l'analyse de la sédimentation de billes de verre [ANDR-11].

2.1. Billes utilisées pour la sédimentation.

Trois lots de billes sphériques ont été utilisés. Ils seront désignés par « 45-90 µm », « 75-150 µm » et « 100-200 µm » en référence aux tailles garanties par notre fournisseur Arena©. La distribution de tailles des billes utilisées a été mesurée par diffraction de la lumière (MALVERN MASTERSIZER E).

Les distributions des tailles de chaque lot sont reportées sur la Figure 1. Pour caractériser ces lots, soient d_{v10} , d_{v50} et d_{v90} indiquant que 10, 50 et 90% des particules ont des diamètres compris entre 0 et d_{v10} , d_{v50} et d_{v90} µm respectivement ; d_{v50} est le diamètre médian ; l'indice « v » rappelle que les résultats ont été obtenus à la suite de mesures de volumes.

Ces caractéristiques sont reportées dans le tableau 1.

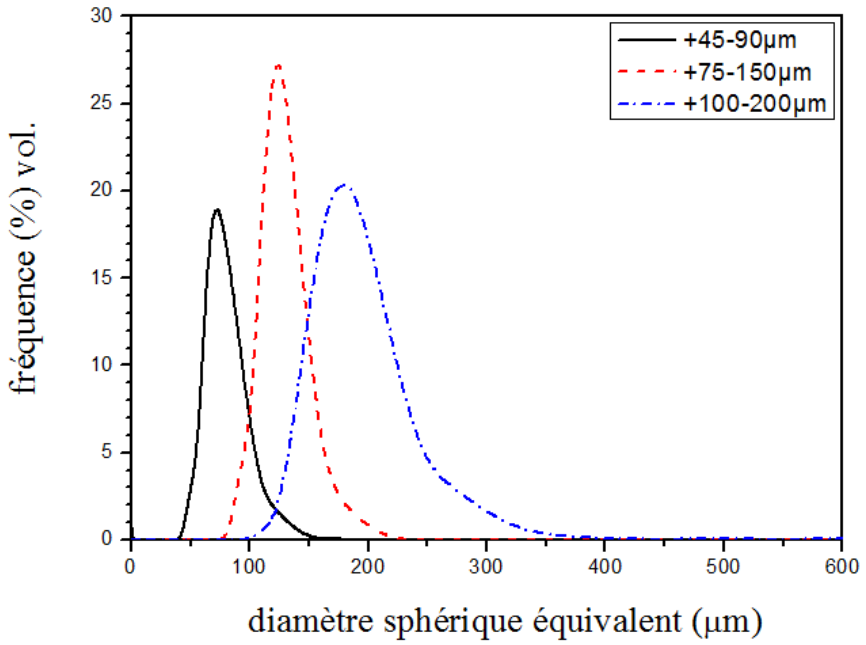


Figure 1. Distributions de taille des 3 lots de billes de verre étudiés.

	d_{v10}	d_{v50}	d_{v90}
	(µm)	(µm)	(µm)
+45-90µm	55	70.8	93.1
+75-150µm	100.1	118.6	142.7
+100-200µm	141.8	172.8	214.3

Tableau 1. Grandeurs caractéristiques des billes étudiées.

2.2. Dispositif ultrasonore expérimental.

La cellule de sédimentation prototype (28x33.5x152 mm) est présentée sur la Figure 2. Elle a été conçue spécifiquement pour cette étude. Les ondes ultrasonores sont émises et reçues (après réflexion de l'onde incidente sur le fond de la cellule soit sur la surface de la couche de billes) par un transducteur ultrasonore haute fréquence (PANAMETRICS© - 5 MHz). Le transducteur est fixé sur un bouchon positionné au-dessus de la cellule. Le transducteur est alimenté par un générateur d'impulsions (PANAMETRICS SOFRANEL© Modèle 5800).

Les échos résultants sont visualisés à l'aide d'un oscilloscope (LECROY© Wavejet 334). Le dispositif expérimental est piloté par ordinateur. L'interface dispositif expérimental / pc a été développée avec LABVIEW©.

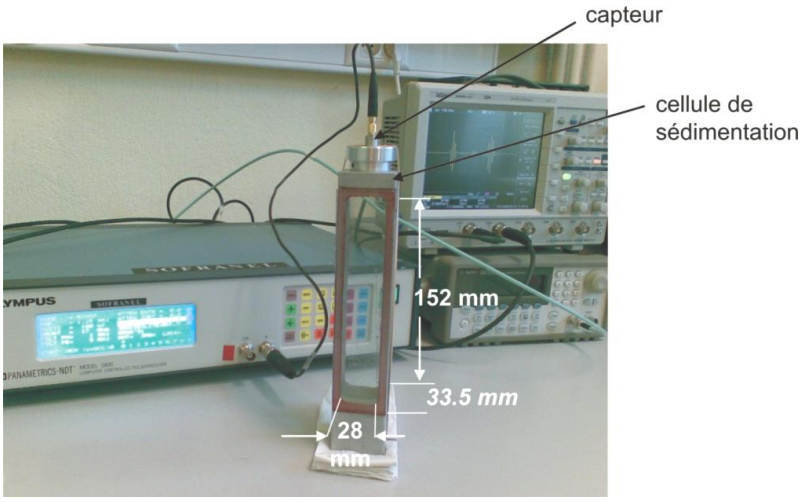
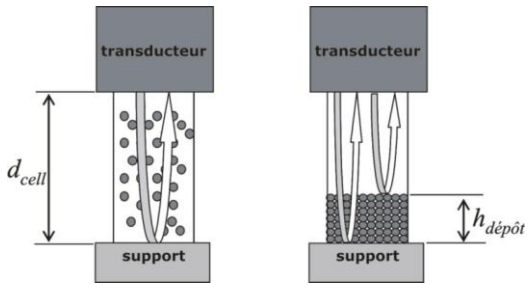


Figure 2. Dispositif expérimental.

A t = 0, les billes sont introduites dans la cellule à l'aide d'un entonnoir à travers le trou usiné dans le bouchon.

L'onde ultrasonore est émise par le transducteur, se propage dans l'eau, se réfléchit sur une surface (la surface de la cellule et/ou la surface du dépôt) et est reçue par le même transducteur. Le principe est représenté de manière schématique sur la *Figure 3*.

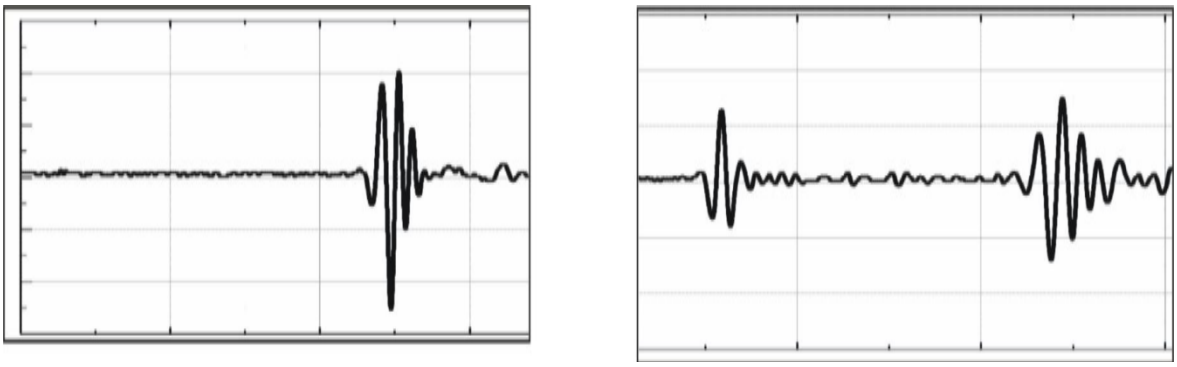


(a) t = 0 *(b) Fin de sédimentation*

Figure 3. Réflectométrie ultrasonore : schéma de principe

Au début de l'expérience (t = 0), l'onde ultrasonore est réfléchie par le support (au fond de la cellule de sédimentation, surface sur laquelle les billes vont se déposer). Ceci correspond à la

formation d'un écho. Lorsque le dépôt commence à se former, une seconde interface peut réfléchir l'onde acoustique : la surface du dépôt. Cette situation conduit à l'apparition d'un second écho : Figure 4.



t = 0 *Fin de sédimentation*

Figure 4. Exemples d'échos observés sur l'oscilloscope.

Grâce à une acquisition en continu des échos, il est possible de suivre l'évolution des échogrammes en temps réel. Un codage en niveaux de gris des signaux a été appliqué, de manière à visualiser ces évolutions de manière explicite. Ainsi, un maximum d'amplitude du signal (Figure 5) sera représenté en blanc, un minimum en noir.

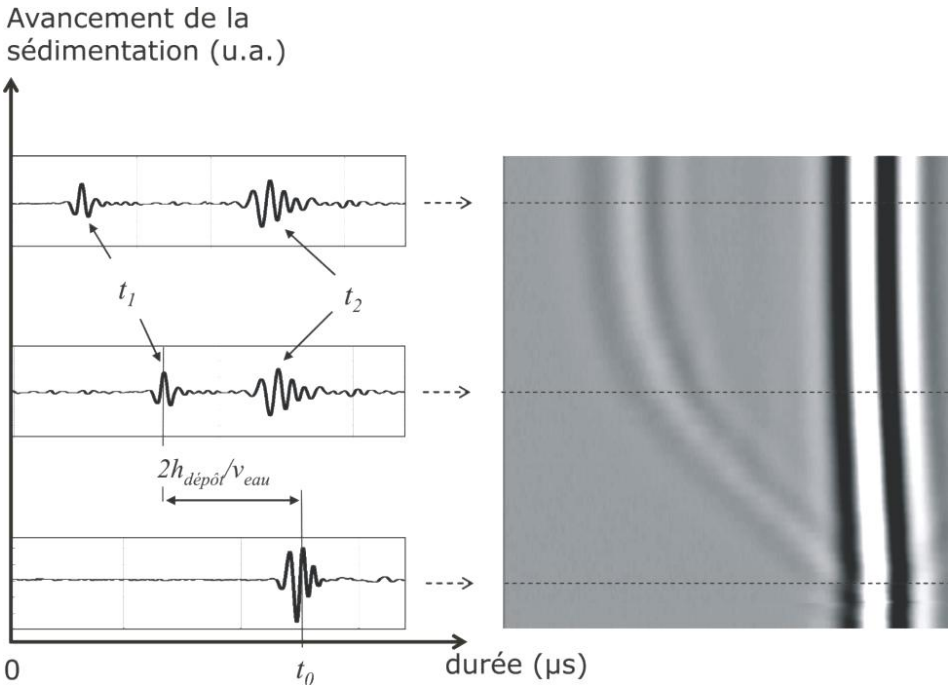


Figure 5. Visualisation en temps réel de la sédimentation de billes de verre dans de l'eau.

La différence de temps de vol $(t_0 - t_1)$ nous permet de déduire l'épaisseur du dépôt $h_{dépôt}$:

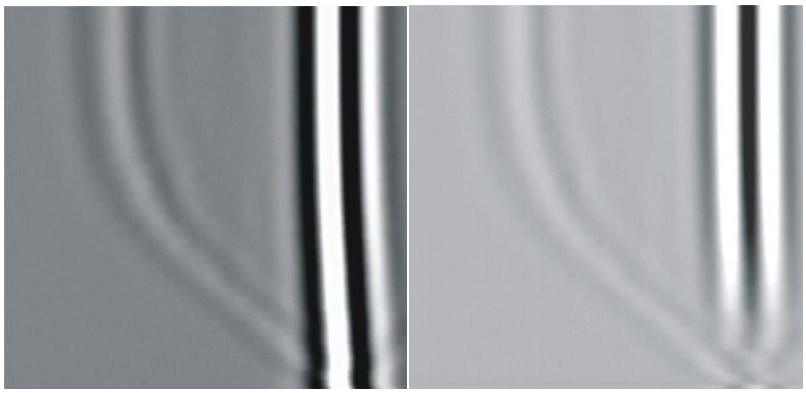
$$\Delta t_1 = t_0 - t_1 = \frac{2h_{dépôt}}{v_{eau}} \quad (1)$$

Et donc, l'épaisseur du dépôt peut être calculée (sachant que V_{eau}~1490 m.s^{-1}) par :

$$h_{dépôt} = \frac{v_{eau} \times (t_0 - t_1)}{2} \qquad (2)$$

Pour un dépôt ayant une épaisseur finale faible (une centaine de microns), ou en début de formation des dépôts, les échos interfèrent (overlapping). Les signaux sont confondus. Nous utilisons donc un traitement du signal élémentaire mais particulièrement efficace, qui nous permet de séparer les deux échos. Le traitement consiste à soustraire numériquement l'écho du substrat avant la formation du dépôt à la totalité des acquisitions.

Ceci simplifie la localisation de l'écho relatif à la surface du dépôt dès le début de la sédimentation : *Figure 6*.



(a) Signal brut *(b) Signal traité*

Figure 6. Traitement du signal.

Après traitement du signal, la détermination du début de croissance du dépôt peut être déterminée avec précision. L'application de la relation (2) pour chaque ligne de l'image traitée permet de déterminer l'épaisseur en fonction du temps.

2.3. Extraction des caractéristiques des dépôts.

2.3.1. Epaisseur et compacité finale.

L'évolution de l'épaisseur des dépôts en fonction de l'avancement de la sédimentation (temps) est présentée sur la Figure 7 pour une masse initiale de billes valant 1g. Les épaisseurs finales des dépôts sont du même ordre de grandeur, quel que soit le lot de billes considéré ($h_{dépôt}$=720 ± 20 µm). Cette observation a été vérifiée pour des masses de billes introduites variant de $m_{bille} = 0.1\,g$ à $m_{bille} = 4\,g$.

Ceci est tout à fait normal puisque l'épaisseur finale ne dépend que de l'aire de la cellule de sédimentation, de la compacité, de la masse volumique des billes et de la masse introduite à t=0. (Voir relation 3)

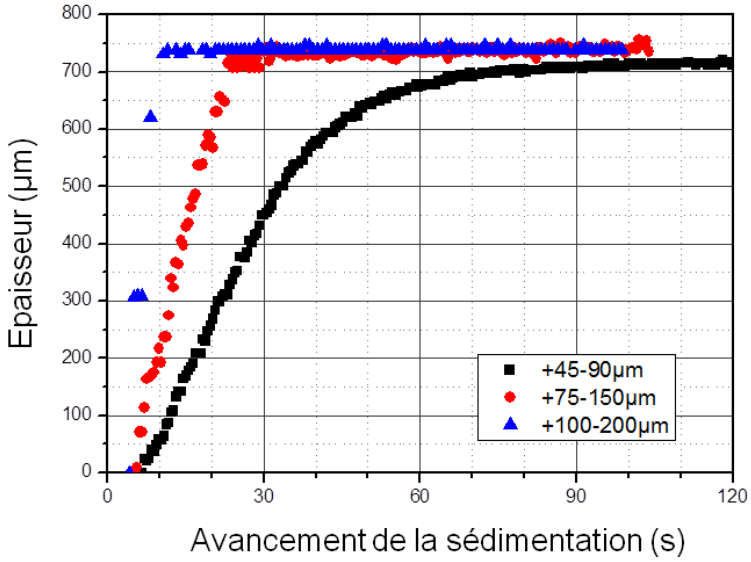


Figure 7. Évolution de l'épaisseur des dépôts en fonction du temps.

Pour le lot « 45-90 µm », l'épaisseur minimale de dépôt qui a été mesurée vaut $h_{dépôt} = 74\ \mu m$. Ceci correspond à la meilleure résolution obtenue dans les conditions de cette étude (utilisation d'un transducteur 5 MHz). Si on compare l'épaisseur minimale mesurée au diamètre médian des billes utilisées ($d_{v50} = 70.8\ \mu m$), on remarque que l'épaisseur minimale que nous avons mesurée correspond à l'épaisseur moyenne d'une monocouche. Ces mesures, faites aussi sur les autres lots ont conduit au même résultat : la méthode ultrasonore permet la détection d'une monocouche. Ceci n'est possible que grâce au traitement du signal préalable car rappelons le, en début de sédimentation l'overlapping est total.

Une fois l'épaisseur connue, les paramètres géométriques du lit de billes peuvent être extraits. En particulier, la compacité est donnée par :

$$C = \frac{m_{bille}}{\rho_{verre} A_{cell} h_{dépôt}} \tag{3}$$

La densité du verre vaut $\rho_{verre} = 2500\ kg.m^{-3}$, A_{cell} représente la surface du fond de la cellule de sédimentation et m_{bille} la masse initiale de billes introduites. Les valeurs maximales et minimales des compacités (C_{min} et C_{max} respectivement) obtenues lors de la répétition des expériences sont résumés dans le *Tableau 2*.

	+45-90 µm	**+75-150 µm**	**+100-200 µm**
C_{min} (%)	55	49	55
C_{max} (%)	60	53	59

Tableau 2. Compacité moyenne des dépôts.

Aucune influence significative de la masse de billes introduite sur la compacité moyenne des dépôts n'a été observée expérimentalement. Les résultats présentés dans le *Tableau 2* sont en accord avec la littérature [NOLA-92].

La relation (3) montre aussi que l'épaisseur finale évolue linéairement avec la masse de billes introduites. Nous avons pu vérifier cela sans problème (Figure 8)

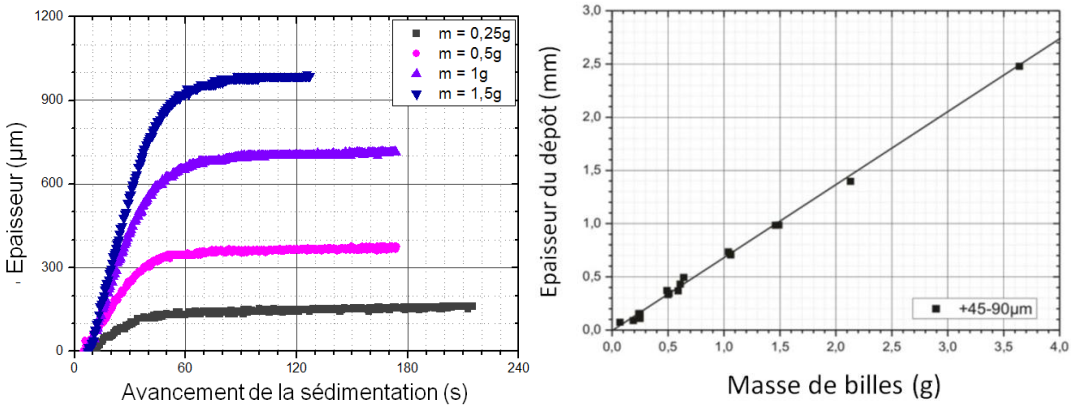


Figure 8. Évolution de l'épaisseur des dépôts en fonction de la masse de billes.

Au-delà de la compacité finale, l'analyse en temps réel de la croissance du dépôt permet d'avoir accès à des caractéristiques dynamiques comme la vitesse de croissance du dépôt ou la vitesse de chute des billes.

2.3.2. Vitesse de chute et vitesse de croissance.

La masse de billes de verre introduite est relativement faible (inférieure à 2g). Nous nous plaçons dans des conditions type « solution diluée ». Nous pouvons estimer, avec le modèle le plus simple (Stokes), la vitesse de chute de billes. Une bille plongée dans un fluide est soumise à trois forces :

- son poids
- la poussée d'Archimède
- la friction visqueuse $-\xi v_{bille}$ où v_{bille} est la vitesse verticale de la bille en chute libre, ξ est le coefficient de frottement. $\xi = 6\pi\eta_{eau} r_{bille}$ où η est la viscosité du fluide, ici de l'eau.

Après application du principe de la dynamique on peut montrer qu'au-delà d'un temps caractéristique très faible (voisin de la milliseconde pour nos expériences), la vitesse de chute d'une bille est constante et vaut :

$$v_{bille} = \frac{2.r_{bille}^2}{9\eta} g(\rho_{bille} - \rho_{eau}) \qquad (4)$$

Si la solution est très diluée on peut supposer les billes indépendantes et assimiler la vitesse de chute d'une bille à celle des billes tombant dans la cellule. C'est bien sûr une approximation très forte mais qui nous le verrons suffira à valider notre approche. Entre le temps d'introduction des billes dans la cellule et le début de formation du dépôt, il existe un certain temps, δt nécessaire pour qu'une bille parcoure la hauteur de la cellule, de son extrémité haute (position des billes à t = 0) jusqu'au support. La vitesse de chute v_{bille} est déduite de la mesure de δt. Il est aussi possible de montrer en traduisant la conservation de la masse totale de billes que si la population de billes est monodisperse, l'épaisseur du dépôt croit linéairement avec le temps :

$$h(t) = \frac{C_o}{(C - C_o)} v_{bille}.t \qquad (5)$$

C_o représente la concentration volumique initiale en billes dans la cellule et C la compacité finale. C'est bien ce que l'on observe pendant la plupart du processus. L'écart par rapport à cette linéarité en fin de sédimentation est dû à la polydispersité et au fait que les petites billes arrivent plus tard et font croitre moins vite le dépôt.

La vitesse de croissance des dépôts v_{croiss} peut également être déterminée graphiquement (*Figure 9)* en mesurant la pente, qui correspond à la variation de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps.

Les résultats expérimentaux pour une masse de billes valant 1g et issus du modèle simple sont reportés dans le *Tableau 3*. C_o a été fixée à 60 %. Pour ces calculs nous avons considéré les diamètres minima égaux à d_{v10} et les maxima égaux à d_{v90}.

	+45-90 µm	**+75-150 µm**	**+100-200 µm**
$v_{bille\text{-}mesurée}$ $(cm.s^{-1})$	0.75	1.63	2.05
$v_{bille\text{-}modèle}$ $(cm.s^{-1})$	0.2-0.7	0.8-1.7	1.6-4
$v_{croiss\text{-}mesuré}$ $(\mu m.s^{-1})$	19.9	46.9	135
$v_{croiss\text{-}modèle}$ $(\mu m.s^{-1})$	12-34	40-81	78-182

Tableau 3. Propriétés dynamiques.

Au terme de cette étude concernant la sédimentation de billes de verre, la méthode échographique mise en œuvre à permis de mesurer en temps réel l'épaisseur, de déterminer l'épaisseur finale, la compacité du dépôt, la vitesse de chute des billes et de croissance du dépôt. Un résumé est donné Figure 9.

Le bon accord entre résultats expérimentaux et un modèle très simple à permis de valider la méthode. Par ailleurs la méthode d'acquisition des signaux et de traitement du signal s'est avérée très performante pour mesurer des épaisseurs très fines (monocouche).

La partie suivante présente la transposition de la technique au pilote de filtration.

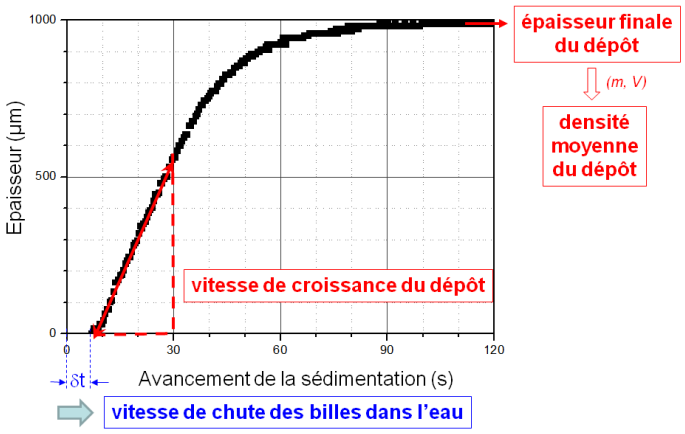


Figure 9. Synthèse des paramètres extraits de l'acquisition des signaux ultrasonores.

3. Implémentation de l'approche échographique sur pilote de filtration.

3.1. Pilote de filtration : description.

La cellule de filtration se compose de deux plaques de plexiglas (une côté alimentation / concentrat et l'autre côté perméat) de dimensions identiques [MEND-07][LOUL-12]. A la surface intérieure de chaque plaque, un canal d'écoulement a été usiné. Les dimensions du canal sont Longueur : 28,2 cm ; Largeur 4 mm ; Hauteur 2 mm. Une membrane plane d'ultrafiltration est insérée entre ces plaques. La présence du canal de filtration et de joints toriques assurant l'étanchéité de l'ensemble permettent d'obtenir une surface de filtration efficace égale à celle du canal soit 11.28 cm². Côté perméat, trois points de prélèvement permettent d'évacuer le perméat de manière la plus uniforme possible sur la longueur du canal de filtration. Un schéma de la cellule de filtration est présenté ci-dessous.

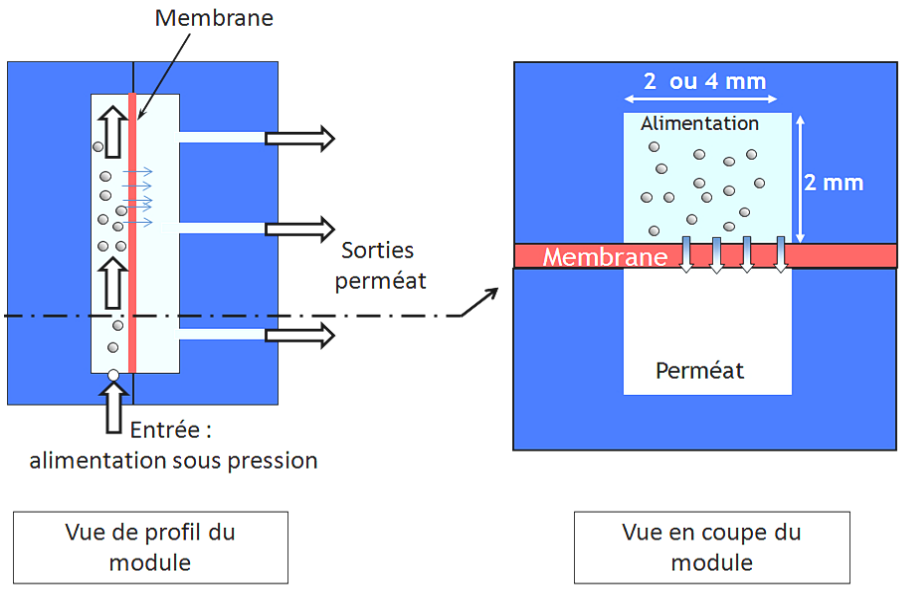


Figure 10. Schémas de la cellule de filtration.

Sur ce pilote de filtration, le LISBP avait déjà implémenté une méthode optique pour mesurer l'épaisseur des dépôts [MEND-07b]. Le principe de la méthode optique est similaire à celui de la triangularisation laser. Une nappe laser est émise en incidence rasante en direction d'un support. Au contact du support, une partie du faisceau laser est réfléchie et il se forme une ligne de contact entre la nappe et le support. Si maintenant on désigne par « support » la membrane, la formation d'un dépôt sur cette surface dévie la nappe laser de sa position initiale sur la membrane propre sans dépot. Ainsi, la ligne de contact nappe / membrane présente un décrochage. La mesure de ce décrochage et la connaissance de l'angle d'incidence de la nappe laser permettent de calculer l'épaisseur du dépôt.

Une caméra CCD placée perpendiculairement au support enregistre la position de la nappe laser au cours du temps. Le transducteur acoustique, quant à lui, vient se positionner sur le plexiglass et est couplé au moyen d'un gel échographique.

Ainsi, pendant la filtration les mesures acoustiques et optiques mesurent la cinétique de croissance du dépôt (Figure 11).

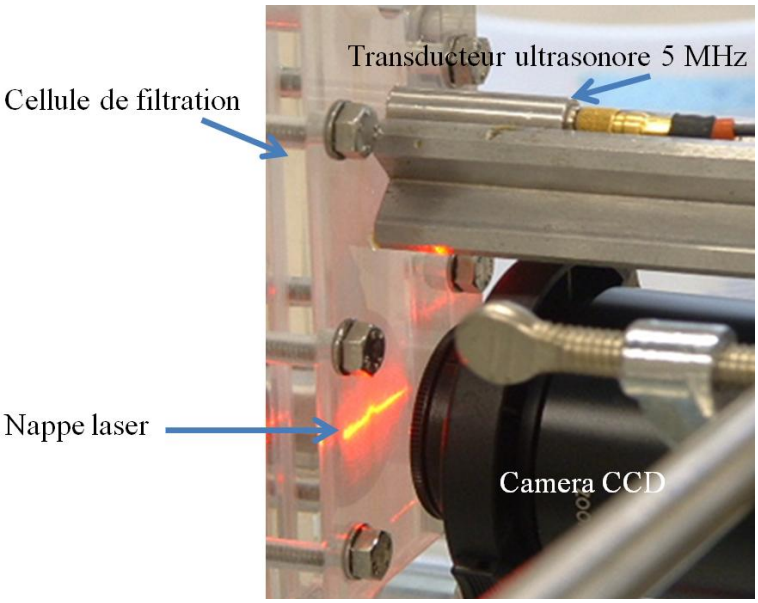


Figure 11. Méthodes optique et acoustique en situation de mesure sur le pilote.

3.2. Test des méthodes optique et acoustique sur échantillon étalon.

Un échantillon a été spécifiquement conçu pour la calibration des deux méthodes. Par ailleurs, les résultats des mesures d'épaisseurs obtenus par les méthodes optiques et acoustiques seront comparés à ceux obtenus par mesure au moyen d'un palpeur micrométrique (comparateur). Le plan de fabrication est donné sur la figure 12. Cette pièce est introduite dans le canal de filtration, les deux parties en plexiglass sont fixées et le système mis en pression.

L'objectif est de bien vérifier que les méthodes permettent bien de voir les variations d'épaisseur entre les zones 1, 2, 3, 4.

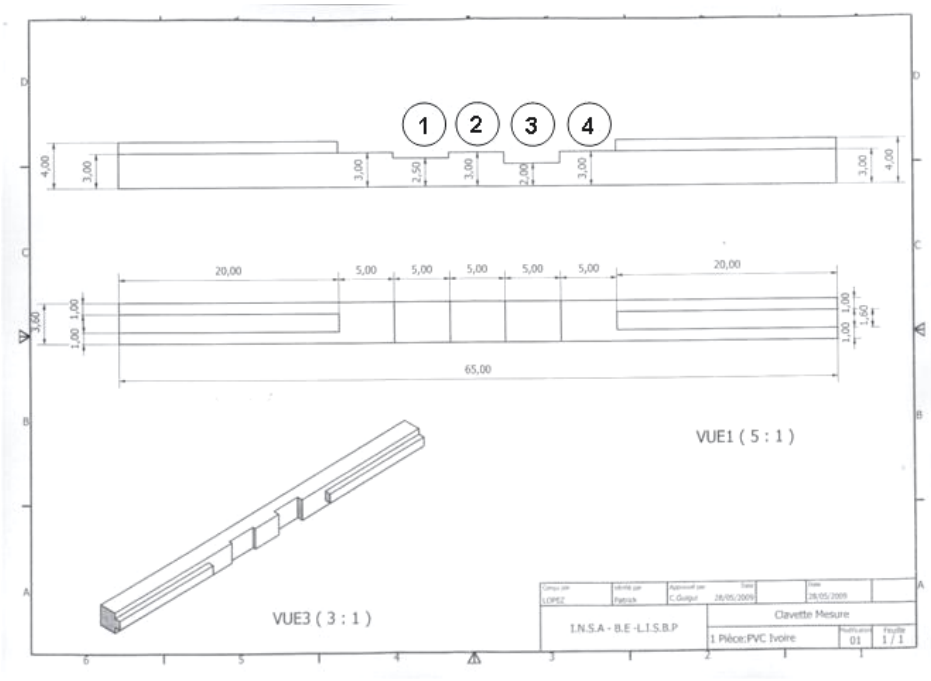


Figure 12. Plan de fabrication de l'échantillon étalon. Les valeurs sont données en mm.

- Mesure par la méthode optique

La nappe laser étant fixe, afin de balayer la totalité de la pièce au moyen de la nappe laser, la mesure a été effectuée dans la longueur de la nappe et non dans sa largeur comme classiquement réalisé durant des essais de filtration (figure 13). Il est alors possible de mesurer la différence de profondeur entre les décrochages. Par ailleurs, afin de pouvoir visualiser la totalité de la longueur des décrochages, soit 25 mm, au moyen de la caméra CCD, il a été nécessaire d'adapter l'appareillage optique. En effet, la bonnette macroscopie x24 utilisée pour la détermination de l'épaisseur des dépôts formés en filtration a été remplacée par une bonnette de grossissement inférieur (x12). Cela a pour conséquence de réduire la précision de la mesure. Ainsi l'incertitude de mesure sur la valeur d'épaisseur obtenue est de ±75 µm contre ±5 µm dans la configuration classique (bonnette x24).

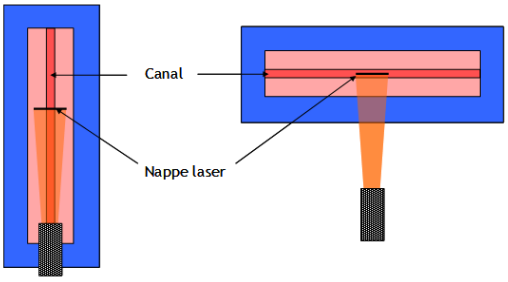


Figure 13. Configuration de la méthode optique en filtration (gauche) et pour l'étalonnage au moyen de la pièce de PVC (droite).

Un exemple d'image obtenue au moyen de la caméra CCD est présenté ci-dessous (figure 14). Les décrochages présents entre les marches 1 et 2 et 2 et 3 sont clairement visibles. La nappe laser possédant un profil d'énergie gaussien dans sa largeur, la position du maximum d'intensité en niveau de gris est déterminée, pour chaque décrochage, au moyen d'un programme spécifique sous Matlab. Il est par la suite possible de calculer la différence d'épaisseur entre les marches.

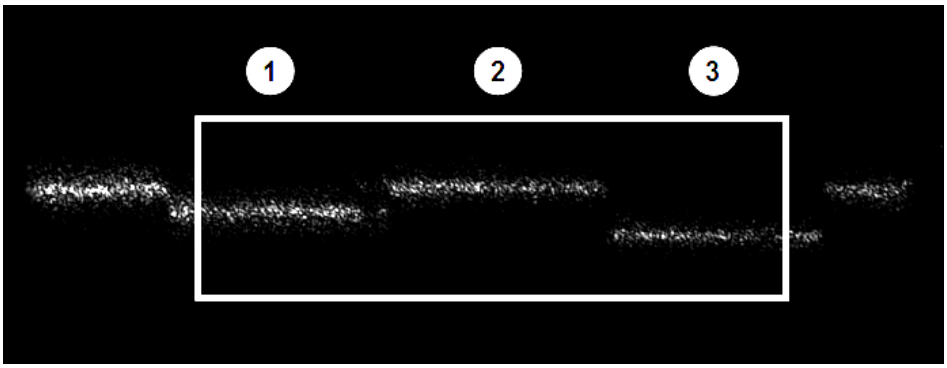


Figure 14. Image obtenue au moyen de la caméra CCD lors de la caractérisation de la pièce étalon. Le cadre correspond à la région d'intérêt considérée.

Les mesures effectuées indiquent une différence de profondeur entre les deux marches 1 et 3 de 465±74 µm.

- Mesure par la méthode acoustique

Le profil de la pièce échantillon a été déterminé par balayage (déplacement du capteur le long de la surface de la cellule) au moyen du transducteur ultrasonore de fréquence 5 MHz. L'échogramme en niveau de gris obtenu lors du balayage de la pièce est présenté sur la figure 15. Cette figure présente également la correspondance entre les différents échos observés et la géométrie de la pièce.

Il est clairement possible de distinguer les différents décrochages. Connaissant la vitesse de propagation des ultrasons dans le plexiglas (2600 $m.s^{-1}$) et l'eau (1490 $m.s^{-1}$), il est possible de déterminer la profondeur de chacun des décrochages. Les résultats sont présentées Figures 15 et 16. Les profondeurs obtenues par la méthode acoustique sont en bon accord avec les valeurs prévues. Ainsi pour le décrochage entre les marches 2 et 1 un écart de 495 ± 5 µm est mesuré. Pour l'écart entre les marches 2 et 3, la valeur obtenue est de 997 ± 5 µm. La différence de profondeur entre les 2 décrochages, soit $\Delta e = e_1 - e_3$, est donc de 502 ± 8 µm.

Le tableau 3 présente une comparaison des mesures effectuées au moyen des méthodes optiques et acoustiques avec les valeurs théoriques de consigne et celles déterminées par un comparateur mécanique. Afin de pouvoir comparer les différentes méthodes, c'est la valeur de la profondeur du décrochage entre les marches 1 et 3 qui est reportée dans ce tableau.

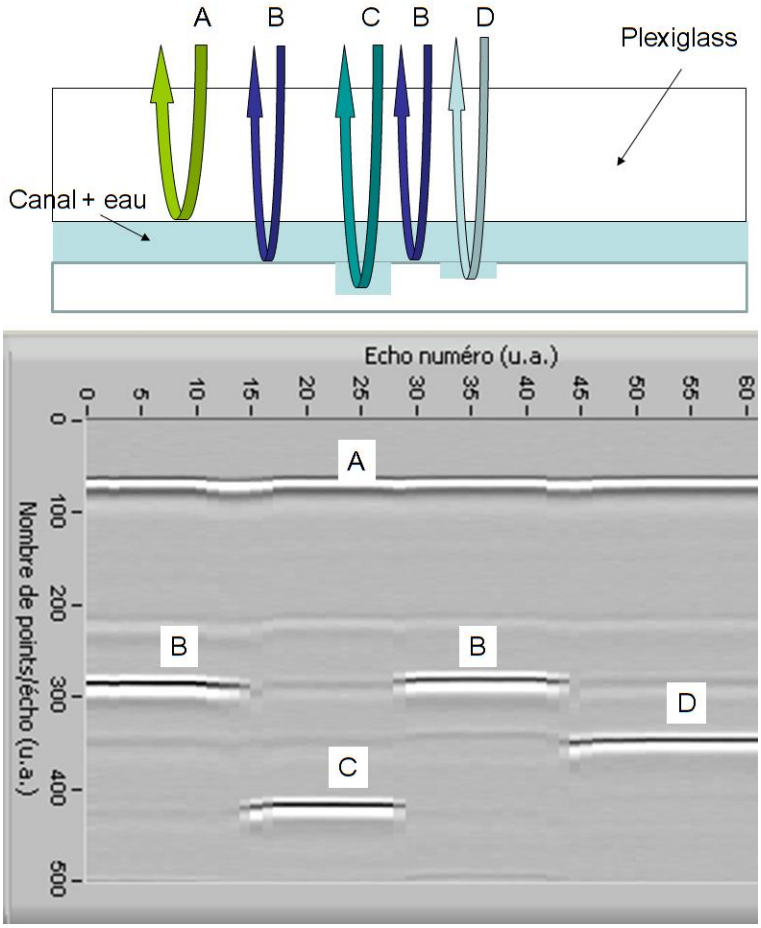


Figure 15. Correspondance entre les échos, la géométrie de la pièce et les échogrammes en niveaux de gris.

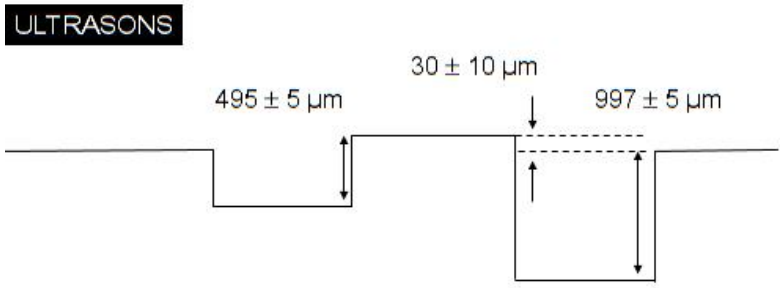


Figure 16. Résultats donnés par la méthode échographique.

Méthode de détermination	$\Delta e = e_1 - e_3$ (µm)
Méthode optique	465 ± 74
Méthode acoustique	502 ± 8
Comparateur	513 ± 8

Tableau 4. Comparaison des valeurs obtenues par les différentes méthodes.

Compte-tenu des imprécisions de mesures, les résultats obtenus au moyen des méthodes optique et acoustique sont comparables aux épaisseurs obtenues par mesure au moyen d'un comparateur. La méthode optique présente la moins bonne précision. Cela est dû à l'utilisation d'une bonnette macroscopie de plus faible grossissement que lors des mesures d'épaisseur. Ce choix est justifié par le fait qu'il est nécessaire pouvoir visualiser la totalité de la pièce étalon sur une seule et même image. Les résultats obtenus valident donc les méthodes acoustiques et optiques sur matériau dur, continu, à interface nette. La partie suivante donne des résultats obtenus en cours de filtration.

4. Résultats expérimentaux [LOUL-11][LOUL-12].

Les premiers tests réalisés par J. Mendret et ceux effectués par C. André ont mis en évidence des résultats assez surprenants à première vue : lors de certaines filtrations les épaisseurs mesurées par acoustique et optique étaient conformes. Parfois, les valeurs mesurées différaient. Cependant, dans tous les cas la valeur de l'épaisseur normalisée par rapport à l'épaisseur finale était la même pour l'acoustique et l'optique (Figure 17).

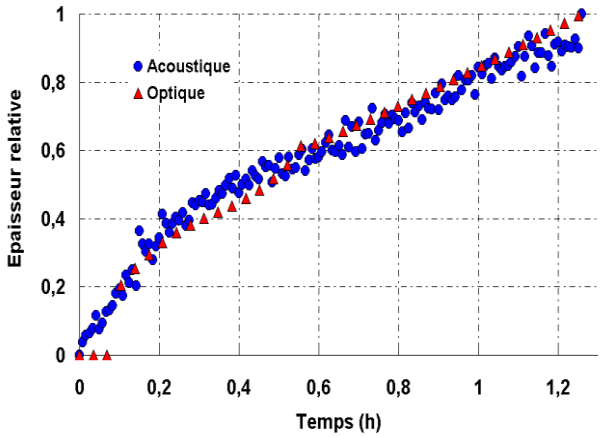
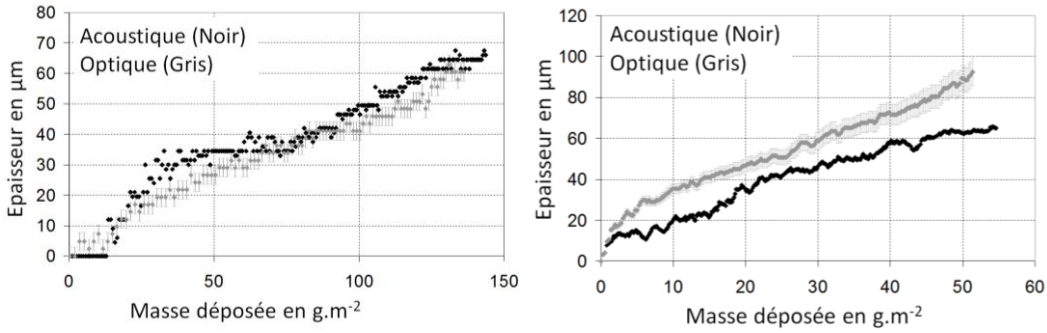


Figure 17. Filtration d'une solution de bentonites. Comparaison des mesures optiques et acoustiques. Accord pour l'épaisseur / l'épaisseur finale. [MEND-07].

Ces résultats montrent que, visiblement, alors que pour des interfaces « dures » les méthodes mesurent la même épaisseur, en filtration où la surface du dépôt n'est pas nette et présente certainement un gradient de compacité, les méthodes divergent. Par contre les deux mesurent la même variation relative d'épaisseur. Pour mieux comprendre ces résultats P.Loulergue a utilisé le banc ultrasonore pour comparer les méthodes pour des dépôts très compacts et pour des dépôts plus poreux. Les figures 18a et b présentent des exemples de cas typiques.



Figures 18a et b. Epaisseur mesurée pour un dépôt de mélamine filtré sur membrane de perméabilité 360 l/h.m².bar à gauche et 62 l/h.m².bar à droite.

Pour la membrane à forte perméabilité les mesures optique et acoustique donnent les mêmes résultats. Ceci n'est plus le cas pour une membrane à faible perméabilité. L'épaisseur acoustique est inférieure. Ce type de test a permis de conclure que la perméabilité de la membrane avait un rôle très important car elle impacte directement la structure du dépôt formé en terme de compacité. Pour avoir des informations sur le dépôt formé, après filtration, des retro lavages ont été effectués. La membrane à faible perméabilité a retrouvé sa perméabilité initiale. Par contre la membrane à forte perméabilité n'en a retrouvé que 73%. Ainsi, même si la même masse est déposée, le dépôt formé par la membrane à forte perméabilité est plus compact avec des interactions particules / particules plus fortes, ce qui conduit à un dépôt moins labile. Une des conclusions majeures est donc que la notion d'épaisseur est la même pour des dépôts compacts. Pour des dépôts moins compacts, à interface (dépôt/fluide) plus floue, les deux méthodes de mesure ne perçoivent pas la même épaisseur absolue. Elles perçoivent par contre de la même façon sa croissance. Ainsi la différence entre les valeurs obtenues renseigne sur la compacité du dépôt. Une analyse non plus de l'écho ultrasonore purement réfléchi mais du speckle ultrasonore précédant l'écho (bruit cohérent issu de la diffusion par les particules en suspension) serait une voie intéressante pour affiner ces conclusions. Pour aller plus loin, en représentant l'épaisseur du dépôt déterminée par ultrasons divisée par celle obtenue par optique il est possible de déterminer la part relative occupée par les couches les plus denses au sein du dépôt.

5. Conclusion.

Ce travail effectué dans le cadre de deux thèses avec la contribution d'un post doctorant a permis de mettre au point une mesure par UTDR d'épaisseur en ligne sur pilote de filtration. La confrontation à une autre approche (optique) à conduit à obtenir des informations supplémentaires non envisagées au début concernant la compacité des dépôts formés. Comme nous le verrons dans les travaux en cours, nous poursuivons aujourd'hui cette thématique dans le milieux de l'agroalimentaire pour la filtration de jus de fruits dans des membranes tubulaires. Le problème est plus compliqué de par sa géométrie et l'ensemble des acquis capitalisés dans le cadre de cette ANR seront largement mis à profit.

6. Bibliographie.

[ANDR-11] C. André et al. Real-time analysis of the growth of granular media by an ultrasonic method: Application to the sedimentation of glass balls in water. Powder Technology 208 (2011) 301-307.

[BOND-95] L. J. Bond et al. Real-time nondestructive characterization of membrane compaction and fouling. Review of progress in quantitative nondestructive evaluation. (1995) 1167– 1173.

[LI-02] J. Li et al. Non-invasive visualization of the fouling of microfiltration membranes by ultrasonic time-domain reflectometry. Journal of Membrane Science. 201 (2002) 17.

[LI-05] J. Li et al. Development of an ultrasonic technique for in situ investigation of the properties of deposited protein during crossflow ultrafiltration. Journal of Colloid and Interface Science 284 (2005) 228.

[LI-06] J. Li et al. A focused ultrasonic sensorfor in situ detection of protein fouling on tubular ultrafiltration membranes. Sensors and Actuators B : Chemical. 114 (2006) 182.

[LOUL-11] P. Loulergue et al. In-situ characterization of fouling layers: which tool for which measurement? Desalination and water treatment. (2011) Vol 34, 156-162.

[LOUL-12] P. Loulergue. Caractérisation in-situ de dépôts formés en filtration membranaire de suspensions particulaires et de biofluides : interaction entre structure locale et performances du procédé. INSA. Toulouse. Soutenance le 9 Novembre 2012.

[MAIR-99] A. P. Mairal et al. Real-time measurement of inorganic fouling of RO desalination membranes using ultrasonic time-domain reflectometry. Journal of Membrane Science. 159 (1999) 185-196.

[MAIR-00] A. P. Mairal et al. Investigation of membrane fouling and cleaning using ultrasonic time-domain reflectometry. Desalination 130 (2000) 45.

[MEND-07] J. Mendret. Mise au point de méthodes de caractérisation du colmatage de membranes : application à la caractérisation in-situ d'un dépôt particulaire en ultrafiltration frontale en lien avec les performances du procédé. Thèse de Doctorat. INSA Toulouse. Soutenance le Novembre 2007.

[MEND-07b] J. Mendret et al. An optical method for in situ characterization of fouling during filtration. AICHE Journal 53 (2007) 2265-2274.

[NOLA-92] G. T. Nolan et al. The size distribution of interstices in random packings of spheres. Powder Technology 78 (1994) 231 – 238.

Chapitre 3

Travaux en cours
et
perspectives

Travaux en cours et perspectives.

SOMMAIRE

1. Travaux en cours. p.94

2. Perspectives. p.110

3. Bibliographie. p.113

1. Travaux en cours.

1.1. Viscosimètre à tube : vers une application biomédicale sur le sang.

1.1.1. Contexte et objectifs.

Dans toutes les méthodes présentées dans ce manuscrit, nous avons utilisé des transducteurs longitudinaux pour générer des ondes L et des transducteurs transverses pour générer les ondes T. Il est cependant possible de mettre à profit des conversions de modes, ce qui signifie, générer des ondes T par exemple à partir d'ondes L. Ceci est couramment pratiqué dans le domaine du Contrôle Non Destructif en utilisant une incidence oblique avec des transducteurs de type « sabot ». Historiquement une approche plus simple a été proposée par Roth en 1953 [ROTH-53]. L'idée, simple mais ingénieuse, consiste à utiliser un transducteur générant des ondes longitudinales dans une lame mince (Figure 1).

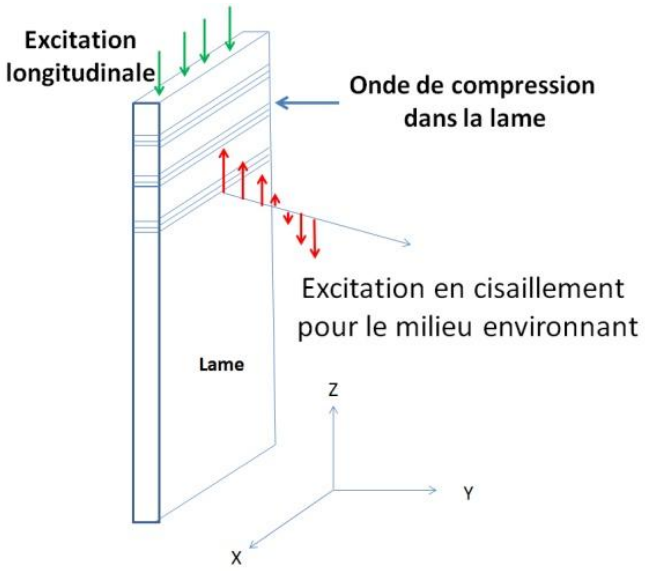


Figure 1. Génération d'ondes de cisaillement par onde L dans une lame.

On peut montrer que si la longueur d'onde longitudinale λ_{lame} dans la lame est très grande par rapport aux dimensions latérales de la lame, l'onde est purement élongationnelle dans la lame. Cela signifie que les déformations latérales (suivant X et Y) de la lame sont négligeables ce qui revient à négliger le coefficient de Poisson. Dans ce cas l'onde de compression se propage dans la lame libre à la vitesse $(E_{lame}/\rho_{lame})^{0.5}$ où E_{lame} est le module d'Young et ρ_{lame} la masse volumique. Dans la plupart des cas, pour des lames en verre, en métal, ceci conduit à des vitesses de l'ordre de 5000 à 6000 $m.s^{-1}$.

Dans ce cas, si cette lame est plongée dans un liquide, les ondes produites dans le liquide sont, quant à elles, purement transverses. En effet, la lame ne se déformant pas suivant Y, aucune onde de compression n'est générée dans le fluide. Il est alors facile de relier l'effet de la viscoélasticité du fluide sur la lame. En effet dans ce cas, l'impédance acoustique dans le fluide viscoélastique s'exprime simplement comme $Z^*=(\rho_{fluide}G^*_{fluide})^{0.5}$ (voir chapitrer 2). L'onde qui se propage dans la lame est ralentie par les frottements visqueux générés sur les faces de la lame et l'onde perd de l'énergie, son amplitude décroit. Ainsi, en analysant la

vitesse et l'amplitude de l'onde longitudinale dans la lame, on peut avoir un accès simple et direct aux propriétés viscoélastiques du fluide.

Plus la lame sera fine, plus l'effet de la viscosité sera fort. Ainsi, classiquement des lames d'épaisseur inférieures au 1 mm sont souhaitables si l'on veut sonder des viscosités faibles. Au regard de la vitesse élongationnelle, si l'on veut respecter les conditions classiques (épaisseur << λ), cela donne des fréquences de l'ordre de 250 kHz au maximum. Dans ses travaux, Roth ne mesure pas directement la vitesse de propagation dans la lame mais exploite les résonances de la lame. Il utilise des fréquences de l'ordre de 30 kHz. Si l'on considère par exemple un mode de résonance libre / libre de la lame (mode en $\lambda/2$) cela conduit à des longueurs de lame voisines de 10 cm. Les limitations du système sont donc sa fréquence maximale d'utilisation. Si l'on veut sonder des fréquences plus hautes il faut redimensionner une nouvelle sonde plus courte. Par ailleurs, l'utilisation de lames très fines peut poser problème compte tenu de la fragilité.

Une solution possible est alors de ne plus utiliser une lame mais un tube creux aux parois fines. De par sa géométrie il sera plus résistant. Ce genre d'approche, cette fois, issue du domaine pétrolier et largement décrite dans l'ouvrage de Rose par exemple [ROSE-99] pour sonder la viscosité du pétrole dans les pipelines a été aussi largement étudiée dans la littérature. Un des premier à poser les équations de base est Gazis dans un article fondateur [GAZI-59]. Le sujet est toujours d'actualité et l'on peut citer par exemple les travaux plus récents de Vollmann, Segura, Ma et Prasad [VOLL-97][SEGU-00][MA-07][PRASA-08]. Un travail de synthèse important a été réalisé par B. N. Pavlakovich dans sa thèse [PAVL-98]. Si l'on s'intéresse uniquement aux modes axisymétriques pour lesquels la déformation ne dépend pas de l'angle θ des coordonnées cylindriques, pour un tube creux, en très basse fréquence, on retrouve le mode d'élongation nommé L(0,1) se propageant suivant l'axe (Z) du tube sans le déformer suivant la composante r des coordonnées cylindriques, donc radialement. Cependant ce mode disparait rapidement dès que la fréquence augmente et de nombreux modes apparaissent, sont dispersifs et généralement déforment fortement radialement les parois du tube. Parmi ces modes, le mode L(0,2), quand à lui présente une particularité. Lorsque le produit (fréquence (MHz).épaisseur (mm)) est compris entre 0.5 et 1 il devient peu dispersif et la déformation radiale du tube est faible, ce qui revient à dire que l'onde générée dans le milieu environnant se rapproche d'une onde de cisaillement pure. Ainsi on peut penser qu'en suivant un approche analogue à celle de Roth sur une lame on devrait pouvoir obtenir des équations simples dont la solution analytique est triviale. Pour un tube vide, dans cette zone il se propage à la vitesse dite de Young et valant $(E_{lame}/\rho_{lame}(1-\nu^2))^{0.5}$ où ν est le coefficient de Poisson.

Compte tenu de tous ces éléments, du fait que déterminer les constantes G' et G'' d'un fluide biologique qui coagule (le sang) présente un intérêt majeur pour la détection de pathologies et qu'aujourd'hui les mesures se limitent à une estimation d'un temps de coagulation et utilisent des systèmes comme le Sonoclot, le Rotem qui ne fournissent pas les constantes élastiques du sang en phase de coagulation mais plutôt un indicateur de coagulation, j'ai décidé de voir dans quelle mesure le tube à essai de prélèvement sanguin pouvait être instrumenté. Cette recherche de G' et G'' par ultrasons est toujours un problème d'actualité. On peut par exemple citer les travaux de Huang [HUAN-11] qui utilise des ultrasons pour analyser la chute d'une bille dans le sang pendant la coagulation.

En injectant correctement les bons modes ultrasonores dans les parois du tube, on peut imaginer pouvoir en faire un viscosimètre facile d'emploi pour un coût modeste. Les objectifs

de cette étude sont multiples : réaliser un système simple, facile d'emploi, établir des équations de fonctionnement simples et si possible pouvoir l'utiliser à l'ambiante sur la plus large gamme de fréquences possible. Compte tenu des modes de propagation évoqués plus haut, ceci m'a conduit à analyser le mode L(0,1) en très basse fréquence et le mode L(0,2) dans la zone fréquence (MHz).épaisseur (mm) voisine de 1.

Pour un tube infini, vide ou rempli d'un fluide viscoélastique, il existe des méthodes semi analytiques permettant de voir comment les modes sont influencées par la viscoélasticité du fluide. Si les équations sont bien connues, l'implémentation informatique qui passe par l'annulation de déterminants n'est pas simple et pose certains problèmes numériques [PAVL-98]. Certaines équipes comme celle de M. Lowe à Londres se sont spécialisées dans ce genre de problème et proposent même des logiciels « Disperse » qui calculent les courbes de dispersion de tubes environnés par des milieux viscoélastiques. Pour un tube court et à plus forte raison un tube court à bout sphérique, le problème reste entier et dans ce cas des approches par éléments finis pourront apporter une réponse, même si l'on peut penser qu'il est équivalent à un tube court fermé par une impédance acoustique complexe.

Actuellement j'ai subdivisé le travail en 5 parties :

1 – Analyser une lame : rappel des équations de Roth pour le mode élongationnel dans une lame immergée dans un fluide visqueux. Comparaison des résultats avec une modélisation par éléments finis. Ceci validera le code dans un cas simple où seul un mode d'élongation est considéré.

2 - Utiliser un code d'éléments finis pour étudier la propagation d'une impulsion dans un tube infini, vide. Comparer les résultats aux attentes théoriques. Pour cela le logiciel Disperse est en cours d'achat pour comparaison.

3 - Pour un tube immergé cette fois dans le fluide, en supposant que les déformation radiales des modes L(0,1) et L(0,2) sont négligeables écrire des équations simples reliant la vitesse dans le tube aux propriétés G' et G'' du milieu environnant par analogie avec les travaux de Roth sur une lame. Ceci suppose cependant que la profondeur de pénétration dans le milieu viscoélastique est faible et que, à l'échelle de l'onde le tube paraît plat.

4 - Analyser le tube immergé dans un fluide par éléments finis. Comparer à l'approche simple développée en 3. Voir si les équations simples peuvent convenir.

5 - Une fois le code validé sur tube infini, passer à l'étude du système réel : tube à essai. Les éléments finis permettront de bien analyser ce qui se passe au fond du tube, de voir comment exciter les modes…

Dans les paragraphes suivants je présente les tous premiers résultats concernant les parties 1 et 2. Quelques simulations concernant le point 5 seront aussi évoquées, de façon qualitative.

1.1.2. Lame fine dans un fluide viscoélastique.

Pour une lame fine d'épaisseur « e » avec ($e << \lambda_{lame}$) immergée dans un fluide viscoélastique, on peut montrer facilement que l'onde sinusoïdale propagative est de la forme $Ae^{i(wt-k^*z)}$ où k* est complexe (cf chapitre 2) avec :

$$k^{*2} = \left(\frac{\omega}{V_{lame}}\right)^2 - j\frac{\chi\omega\sqrt{\rho_{fluide}G^*}}{\rho_{lame}V_{lame}^{\ 2}} \tag{1}$$

Si la lame est immergée complètement χ=2 /e. Si du fluide n'est présent que d'un côté, χ=1/e. En se rappelant que k* est de la forme (ω/V-jα), où α représente l'atténuation de l'onde et V la vitesse de cette onde (voir chapitre 2), cela conduit à définir une vitesse V_{visq} dans la lame qui sera différente de V_{lame}= $(E_{lame}/\rho_{lame})^{0.5}$ lorsque la lame est non chargée. Pour simplifier les choses je n'ai pour l'instant regardé que le cas où G'=0 et G''=$\omega\eta$.

Dans ce cas, il est possible de montrer que dans la plupart des cas (viscosité < 100 Pa.s), alors :

$$V_{visq} = \frac{1}{\frac{1}{V_{lame}} + \frac{\chi}{\rho_{lame}V_{lame}}\sqrt{\frac{\rho_{fluide}\eta}{2\omega}}} \tag{2}$$

Ainsi, lorsque la viscosité augmente, la vitesse de propagation dans la lame diminue. Pour valider l'approche par éléments finis, indispensable pour le tube à essais, j'ai donc d'abord commencé à étudier cette lame par éléments finis en utilisant le code CASTEM dans lequel il existe une procédure particulière « Dynamic » habituellement utilisée pour des études géologiques. Elle permet d'analyser comment une déformation mécanique se propage dans une structure. La prise en compte de la viscoélasticité est possible via l'utilisation d'une commande spécifique AMOR que l'on retrouve dans d'autres codes par éléments finis comme ASTER. Pour me rapprocher au plus de la méthode expérimentale que j'imagine pour la suite (propagation de pulses suivant z dans les parois du tube en mode échographique), j'ai généré sur le haut de la lame un déplacement de type pulse (1 période de sinusoïde) à t=0. En un endroit test de la lame je trace la déformation en t+Δt.

Un traitement du signal utilisant ensuite la phase déroulée de la transformée de Fourier me permet d'obtenir la vitesse de phase (en fonction de la fréquence) du pulse dans la lame. L'utilisation de la vitesse de phase est nécessaire pour les modes dispersifs. En bout de lame, des conditions de frontières absorbantes ont été ajoutées pour éviter d'avoir des ondes retour qui pourraient perturber le traitement du signal. Ceci revient à considérer une lame semie infinie en z. La figure 2 donne le principe général et un exemple de visualisation de la propagation du pulse. Le calcul a été fait en 2D contraintes planes . Sur la figure 2, la lame est vue par sa tranche suivant une coupe dans le plan YZ . Pour être sûr de ne pas avoir de déformations latérales j'ai imposé artificiellement un coefficient de Poisson nul, ce qui permet de se mettre exactement dans les hypothèses de calcul ayant conduit à l'équation (2).

Compte tenu des faibles profondeurs de pénétration, le fluide n'est maillé que sur une profondeur faible. Sur le maillage de la lame le point de contrôle de passage du pulse est noté A et peut être modifié à souhait. Pour bien repérer ce point, la lame est représentée avec deux couleurs : noir avant A et vert après A.

Pour valider l'équation (2) j'ai simulé l'effet de la viscosité pour une masse volumique de fluide valant 1260 Kg.m^{-3}. La lame a une épaisseur de 800 µm, et la fréquence choisie vaut 1 MHz. Le module Young de la lame est 66.5 GPa, et sa masse volumique 2500 Kg.m^{-3}. Ceci

conduit à une vitesse d'élongation théorique de 5157 m.s^{-1}. J'ai volontairement choisi une fréquence élevée pour évaluer l'effet du maillage, de la discrétisation temporelle… Dans cette configuration l'épaisseur reste petite par rapport à la longueur dans la lame.

Le résultat présenté Figure 3, valide la méthode par éléments finis et l'utilisation faite de la procédure « Dynamic ».

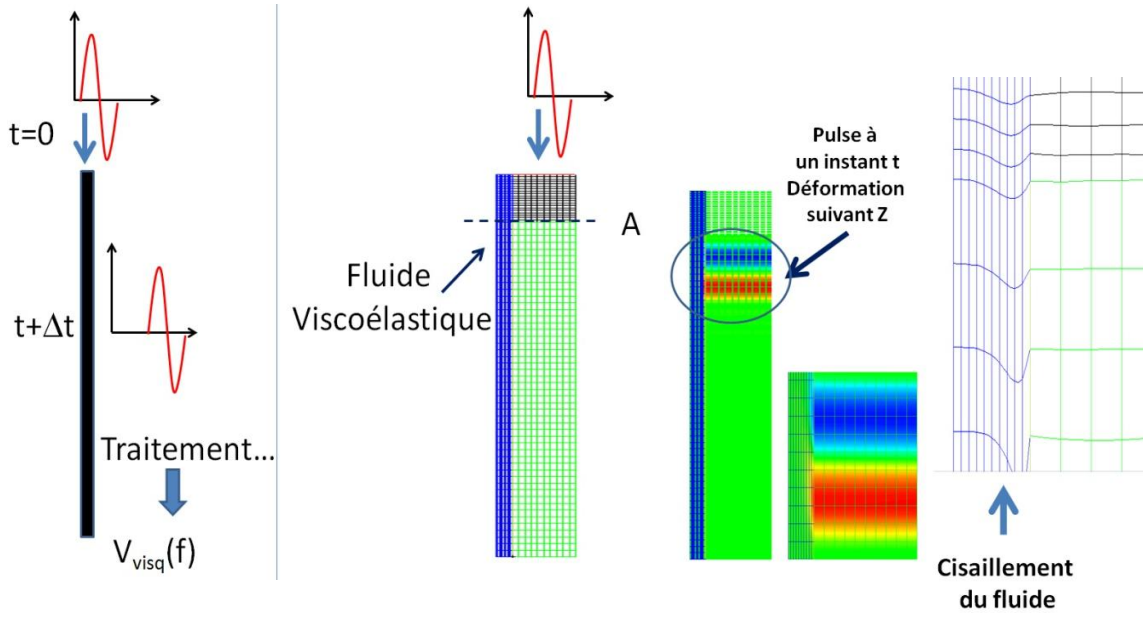


Figure 2. Simulation par éléments finis de la propagation d'un pulse mécanique dans la lame. Vue en coupe YZ. Cisaillement du fluide visqueux.

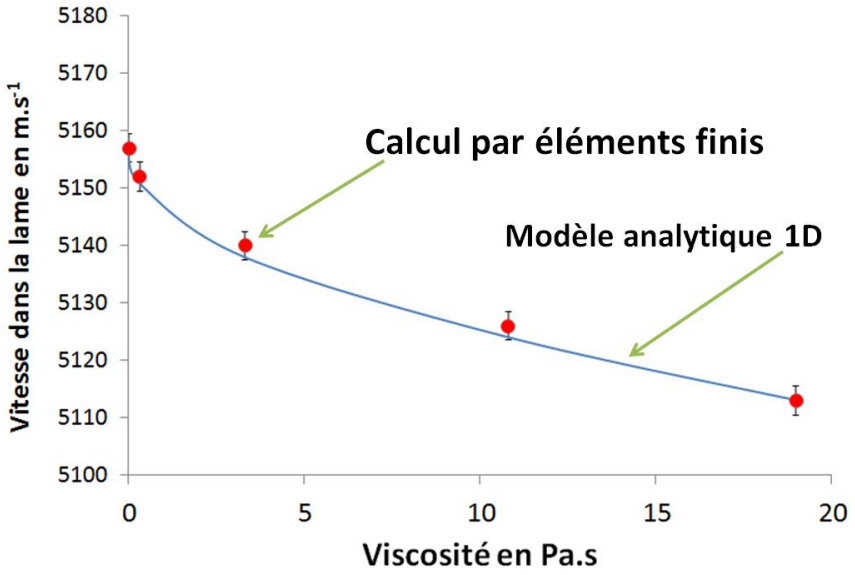


Figure 3. Effet de la viscosité sur la vitesse de propagation dans la lame mince.

1.1.3. Tube infini vide.

Le même travail réalisé, en mode axisymétrique avec Castem a permis de tracer les courbes de dispersion des modes L(0,1) et L(0,2) pour un tube infini pour l'instant vide. Les parois ont une épaisseur de 800 µm. On retrouve bien la vitesse d'élongation si la fréquence tend vers 0. Le mode L(0,2) tend vers la vitesse de Young qui, dans notre cas vaut : 5406 m.s^{-1}. C'est bien ce qui est attendu si on se réfère par exemple à la référence [PAVL-08]. La validation définitive se fera à réception du logiciel « Disperse ».

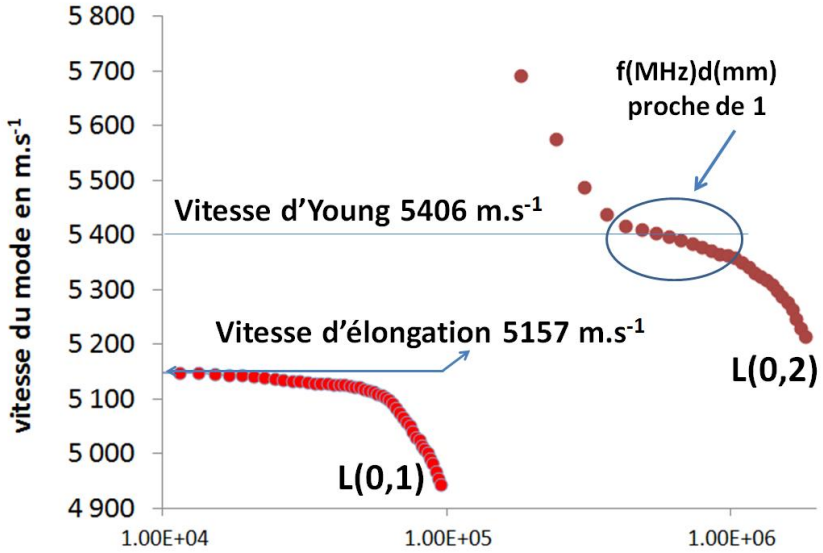


Figure 4. Courbes de dispersion pour un tube en verre de diamètre interne 6 mm, de parois de 800 µm. Calcul par éléments finis.

1.1.4. Conclusion et remarques concernant l'excitation du tube.

Avant de terminer ce travail sur la prise en compte de la viscoélasticité pour un tube infini et de voir si des équations simples inspirées de (1) et (2) peuvent convenir pour un tube de prélèvement sanguin, j'ai commencé à regarder la propagation dans le tube à essai au moins de façon qualitative. Expérimentalement j'envisage comme pour un tube [MA-07] de faire propager des pulses suivant l'axe z dans les parois du tube pour analyser en haute fréquences L(0,2) et de faire résonner les tube entier à plus basse fréquence pour exploiter L(0,1) et ainsi obtenir un viscosimètre large bande (quelques dizaines de kHz – MHz). Plusieurs questions se posent : si l'on génère les pulses par le haut du tube en utilisant par exemple un piézoélectrique annulaire, des allers-retours seront-ils générés par réflexion sur le fond du tube à essai. Si oui, comment ? Si pour des raisons de commodité on essaie de générer les pulses par le bas du tube, est ce qu'une excitation longitudinale ponctuelle est suffisante ? Peut-on envisager une excitation hémisphérique ? Les quelques simulations suivantes montrent qu'en bas de tube, les modes se propageant dans les parois se convertissent en mode de flexion en bas du tube avant de repartir en sens inverse dans les parois. Ainsi des allers-retours existent, (ce que j'avais d'ailleurs observé expérimentalement lors de pré tests) sans vraiment avoir de justification claire (Figure 5). Sur la figure 6, le tube à essai est excité par une source hémisphérique par le bas. On observe bien ultérieurement une propagation dans les parois. Tous ces éléments sont des points encourageants pour la suite du travail.

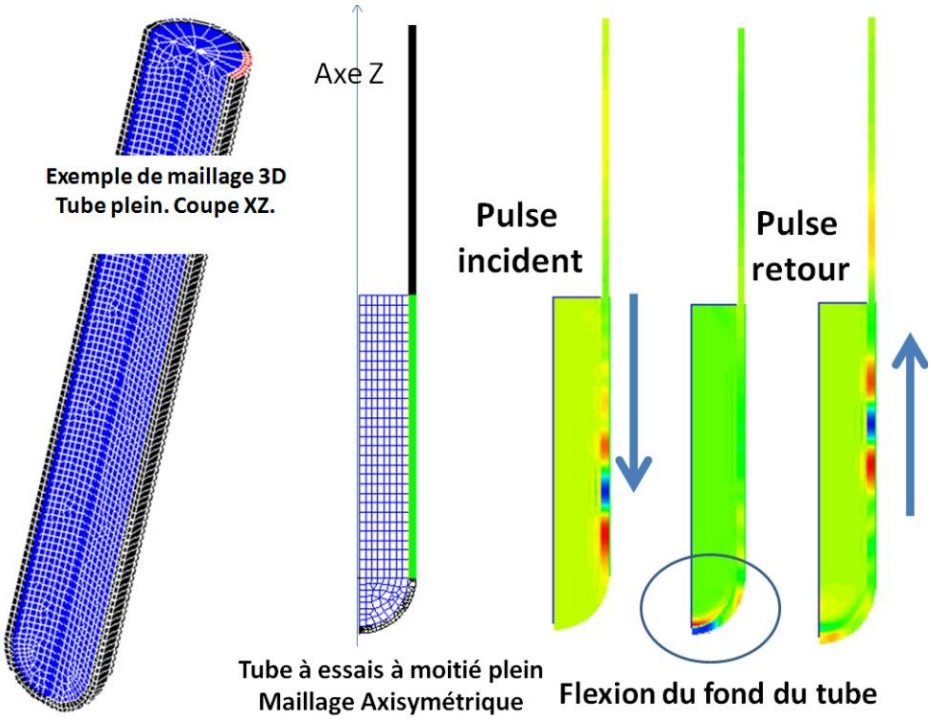


Figure 5. Génération d'allers-retours dans les parois du tube (à moitié plein) à 500 kHz.

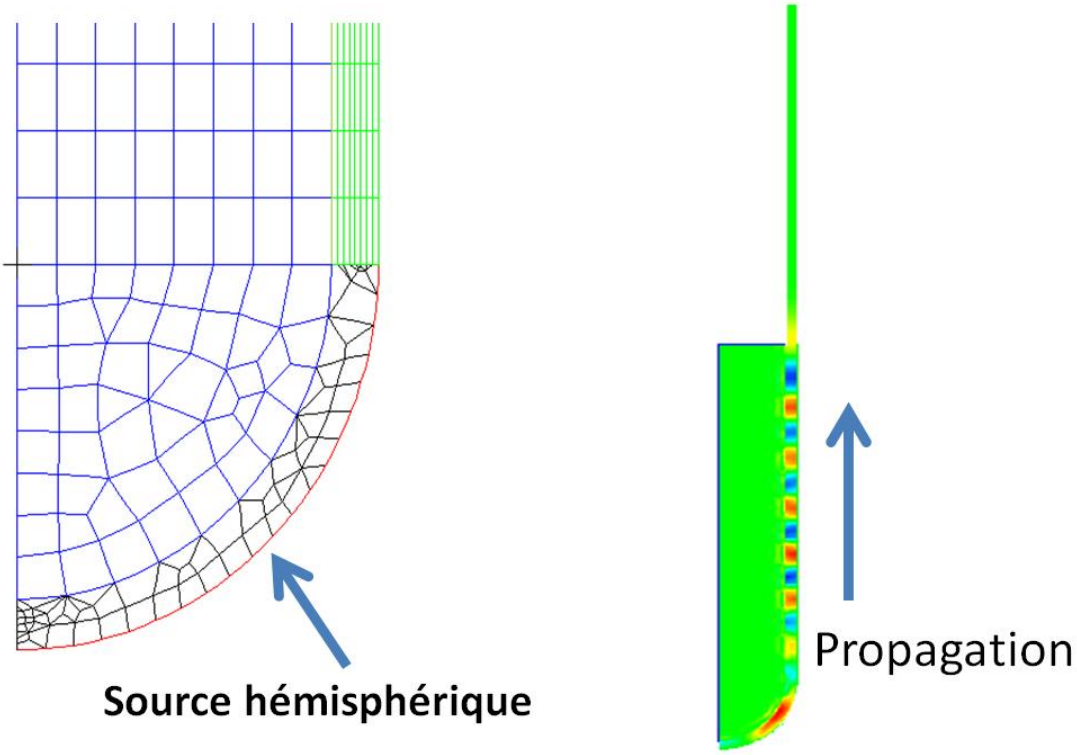


Figure 6. Propagation par excitation à 1 MHz du bas du tube à essais.

1.2. Spectroscopie ultrasonore résonante ou résonant ultrasonic spectroscopy (RUS). Application au bois.

1.2.1. Présentation de la méthode.

Sur le principe, la méthode consiste à exciter un échantillon mécaniquement et à déduire ses constantes élastiques à partir de ses fréquences propres de vibration. Si le principe paraît simple, d'un point de vue théorique, le calcul rapide des fréquences propres de vibration n'est possible que pour des géométries simples, cube par exemple. Si la géométrie est complexe, on peut toujours rechercher les fréquences propres en utilisant un code d'éléments finis. Le seul inconvénient dans ce cas est le temps de calcul qui peut être pénalisant lors de la résolution du problème inverse : recherche des constantes élastiques qui minimisent l'écart entre les fréquences propres mesurées et calculées. Ceci nécessitant de calculer un grand nombre de fois les fréquences théoriques, les approches par éléments finis sont souvent trop lentes. On essaie donc de les éviter au maximum en choisissant des géométries simples pour lesquelles on peut procéder autrement : le principe général consiste à exprimer le Lagrangien du système (Energie cinétique – Energie Potentielle) en fonction de la fréquence de vibration, de ses dimensions, de sa masse volumique et bien sûr de son tenseur d'élasticité. Lorsque le système est dans un état de vibration propre, on peut montrer (en décomposant le déplacement sur une base finie de fonctions test comme des polynômes de Legendre par exemple pour un cube [DEMA-71]), que le problème peut se mettre sous la forme d'un problème aux valeurs propres. Les valeurs propres sont les fréquences propres de vibration et les vecteurs propres permettent de calculer les déformées modales. La matrice à diagonaliser s'exprime simplement pour les géométries simples [DELA-06][MIGL-93][ZADL-04]. Cette approche très directe et explicite permet d'éviter les problèmes inhérents aux éléments finis : maillage, convergence…

Cette approche a historiquement été beaucoup utilisée sur matériaux durs comme les roches par exemple. Les chercheurs excitaient le cube par un coin avec un cristal piézoélectrique et mesuraient les fréquences de vibration au niveau du coin opposé avec un autre piézoélectrique. Si les fréquences de vibration étaient obtenues, on ne visualisait pas les déformées modales [LEIS-97] (figure 7).

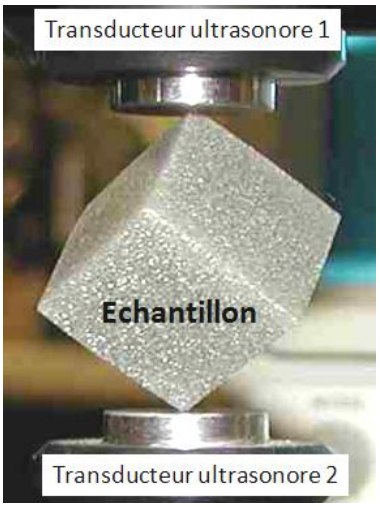


Figure 7 : RUS dans sa version initiale.
Source : http://laum.univ-lemans.fr.

L'approche a vu un essor particulier ces dernières années car la mesure des fréquences de vibration peut se faire via des vibromètres laser ce qui rend la mesure plus précise. Par ailleurs il devient possible d'obtenir les déformées modales. Certains laboratoires comme Magnet Lab en Floride proposent même des packages permettant la résolution du problème direct et inverse pour des géométries cubiques, cylindriques, sphériques. Par ailleurs, un code Matlab est disponible en accès libre sur Internet pour le problème direct [FIG-06] : prévision des fréquences propres et déformées modales connaissant les constantes élastiques. Par souci de maîtrise en profondeur de nos outils, nous avons redéveloppé un code de calcul et mis au point un banc de mesure spécifique. L'intérêt de redévelopper des codes en interne et un banc expérimental permet de s'adapter exactement à la problématique. Un travail similaire est mené sur l'os cortical actuellement à Paris au Laboratoire d'Imagerie Paramétrique (LIP) UMR 7623 [BERN-13].

Comme mentionné en introduction générale, un premier travail sur un échantillon composite étalon conçu grâce au financement du Conseil Scientifique (Appel à Projets Jeunes Chercheurs - 2004) avait été réalisé en n'utilisant que les fréquences propres de vibration. Nous avions pu comparer les fréquences mesurées aux fréquences prévues (connues puisque pour cet échantillon nous avions mesuré les constantes élastiques par signature acoustique et échographie). L'accord était parfait. Par contre, pour certains modes mal excités la correspondance entre une fréquence et le mode de vibration associé s'était avérée difficile.

Pour le bois, matériau hétérogène et atténuant, comme on peut s'attendre à des résonances à facteur de qualité assez faible, on peut penser que la résolution du problème inverse ne sera pas aisée (surtout pour des bois à faible densité comme le Balsa), sachant qu'en plus il s'agit d'un matériau anisotrope où 9 constantes élastiques sont à déterminer. C'est pourquoi nous avons lancé la mise au point d'un système de mesure et de résolution du problème inverse basé à la fois sur les fréquences propres mais surtout sur l'identification précise des modes de vibration. Ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec le LMGC (O. Arnould et S. Pagano) dans le cadre du post-doctorat de R. Longo financé par le Labex NUMEV pour 12 mois. Compte tenu des bons résultats obtenus, l'IES et le LMGC ont ensuite financé R. Longo 6 mois de plus sur fonds propres.

1.2.2. Intérêt de la RUS sur le bois.

Le bois est un matériau composite viscoélastique naturel généralement considéré orthotrope à l'échelle millimétrique avec de axes de symétrie naturels. La nomenclature classique est la suivante : direction radiale R, tangentielle T et longitudinale L en coordonnées cylindriques (Figure 8). Ce matériau est difficile à caractériser en raison de son comportement anisotrope, de sa forte variabilité de comportement même au sein d'un même arbre. Son hétérogénéité, sa sensibilité au taux d'humidité... sont donc autant d'obstacles pour sa caractérisation mécanique et pour la détermination de toutes les composantes du tenseur élastique. En particulier, les termes non diagonaux de ce tenseur, sont généralement mal connus. Cela conduit à une sous utilisation et / ou une utilisation abusive du bois (sur dimensionnement des structures).

Ainsi, prédire avec précision le comportement est encore une question ouverte. Les méthodes de caractérisation classiques par essais mécaniques ont généralement besoin d'usiner plusieurs échantillons de différentes formes pour identifier le tenseur élastique complet. Réduire le nombre d'échantillons est un premier point crucial. En outre, le développement de techniques de mesure rapides est important pour augmenter le nombre de données

disponibles pour une analyse statistique pertinente. Dans la littérature diverses approches ultrasonores ont été proposées mais elles ne permettent pas d'obtenir toutes les constantes élastiques en une seule mesure.

C'est dans ce contexte que la spectroscopie de résonance ultrasonore pourrait offrir une bonne alternative. Sur le bois, quelques tests ont été effectués par Schubert mais uniquement sur deux fréquences de résonance ce qui n'a pas permis de déduire la matrice d'élasticité complète [SCHU-06].

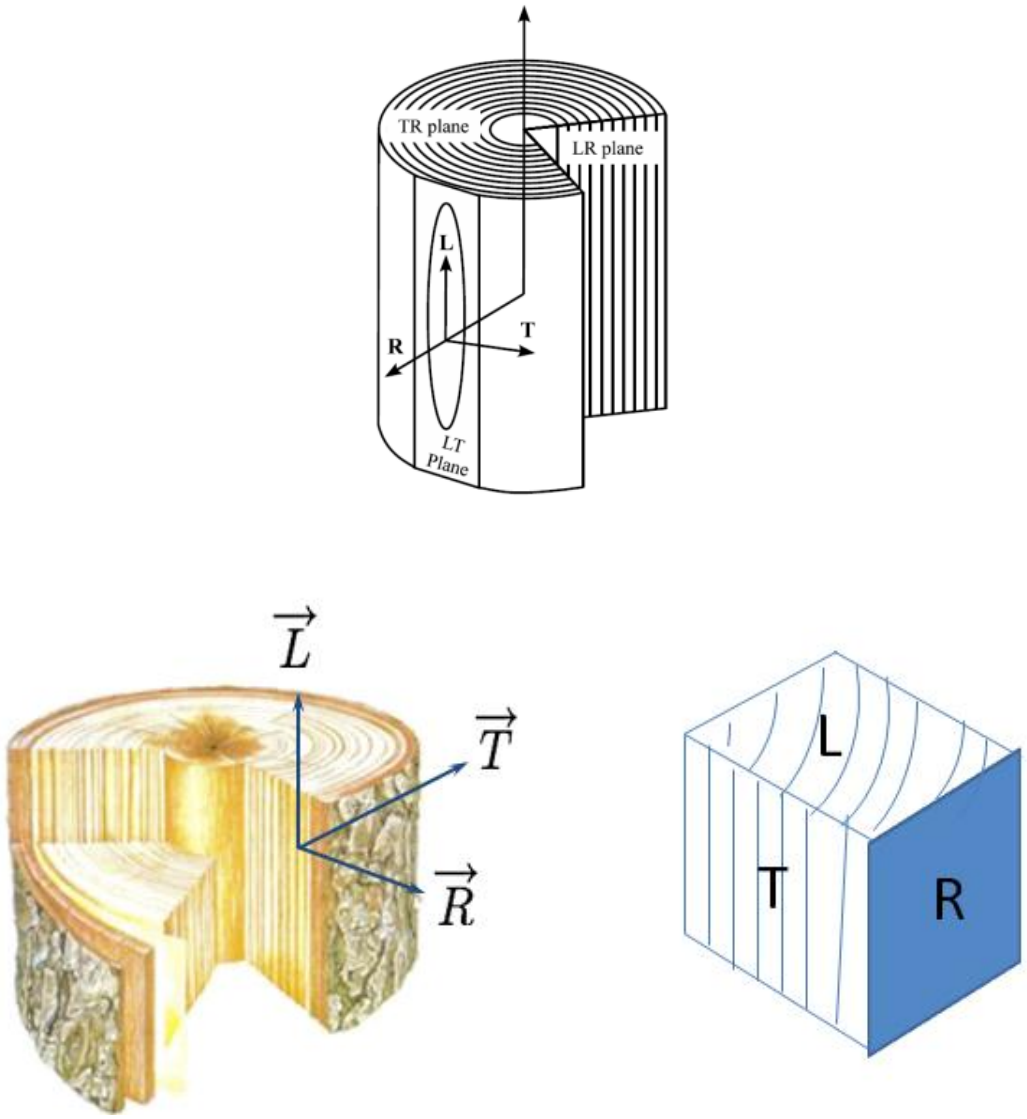


Figure 8. Axes de symétrie d'un tronc d'arbre [BUCU-06] et usinage d'un cube suivant ces mêmes directions avant mesure par RUS.

1.2.3. Banc expérimental optimisé / protocole de mesure.

Le post doctorat de Roberto Longo pendant l'année 2012-2013 a permis d'établir une procédure expérimentale rigoureuse qui a été divisée en trois parties (optimisation de l'excitation, acquisition et conditionnement des données brutes, tests ultrasonores en transmission).

- *Etape 1: excitation du cube avec un signal multi harmonique spécifique :*

L' excitation ultrasonore est assurée soit directement par un disque piézoélectrique soit par un transducteur ultrasonore du commerce (par exemple : V103 Panametrics), placé sur le coin de l'échantillon dans le but d'exciter le nombre maximal de modes propres de vibration. Un signal numérique spécial a été créé afin que son spectre de Fourier soit plat. Cela signifie que toutes les fréquences sont injectées dans le cube de bois avec la même énergie. Plus de détails concernant ce signal peuvent être trouvés dans la référence suivante [LONG-08]. Après la création de ce signal et l'implantation dans un générateur de fonction Agilent il est continuellement envoyé au transducteur à ultrasons en contact avec le cube et couplé à un coin, avec une goutte de miel. La plage de fréquence peut être adaptée en fonction de l'échantillon.

- *Etape 2: acquisition des données et conditionnement :*

Deux moteurs pas à pas croisés sur lesquels a été fixée la tête du vibromètre laser (Polytec OFV- 505), permettent de réaliser un balayage X-Z de la surface de l'échantillon. En chaque point du balayage, le signal temporel du vibromètre est acquis après moyennage sur 50 tirs. Pour les balayages, compte tenu de la taille des cubes (coté de 2 cm), des images 40 x 40 suffisent. Donc, à la fin de l'acquisition une matrice (40) x (40) x (nb de points du signal temporel acquis par le vibromètre) est enregistrée. Pour chaque trace acquise, l'amplitude de la transformée de Fourier du signal est calculée pour chaque fréquence présente dans le signal d'excitation. Pour une fréquence donnée, la valeur de cette amplitude représentée sur la surface scannée du cube représente l'amplitude des déplacements de la surface du cube. Lorsque l'on se situe sur une fréquence de résonance, ceci correspond exactement à la déformée modale. Ainsi, en analysant ces images fréquence par fréquence, on détermine d'un coup toutes les fréquences de résonance et toutes les déformées modales. La mesure dure environ vingt minutes. Une photographie du système ainsi qu'un résumé de l'acquisition et du post traitement sont donnés Figures 9 et 10.

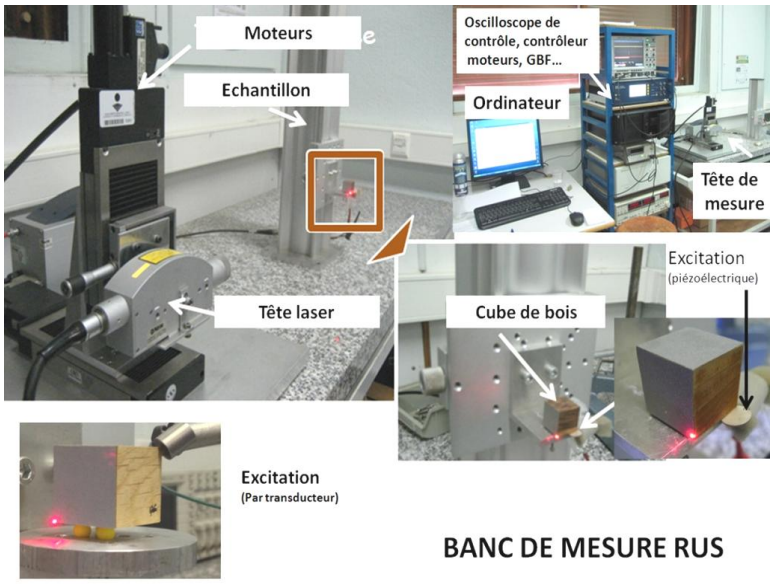


Figure 9 : banc de mesure par Spectroscopie Ultrasonore Résonante.

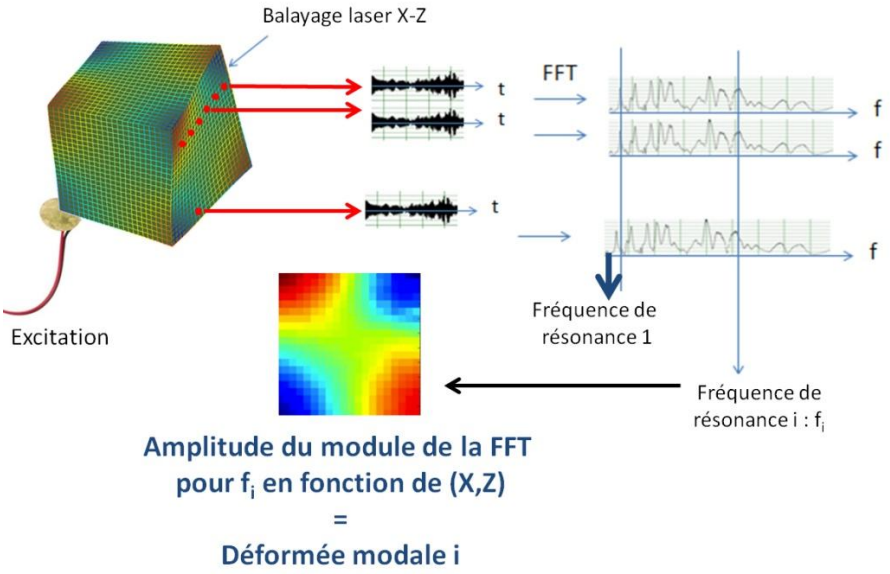


Figure 10 : Acquisition, post traitement.

- *Etape 3: mesures en transmission :*

Afin d'obtenir une estimation directe des constantes C_{11} à C_{66} qui permettront ensuite d'initier la résolution du problème inverse, des mesures ultrasonores en mode transmission sont réalisées avec des transducteurs longitudinaux ou transverses. Les deux capteurs à ultrasons excités avec un générateur d'impulsions sont couplés à l'échantillon avec du miel. Avec la connaissance de l'épaisseur de l'échantillon, et grâce à la mesure des temps d'arrivée des signaux, la vitesse des ultrasons est déduite.

C_{11}, C_{22} et C_{33} sont mesurés avec des ondes longitudinales et C_{44}, C_{55} et C_{66} avec des ondes de cisaillement. Voir Figures 11 et 12.

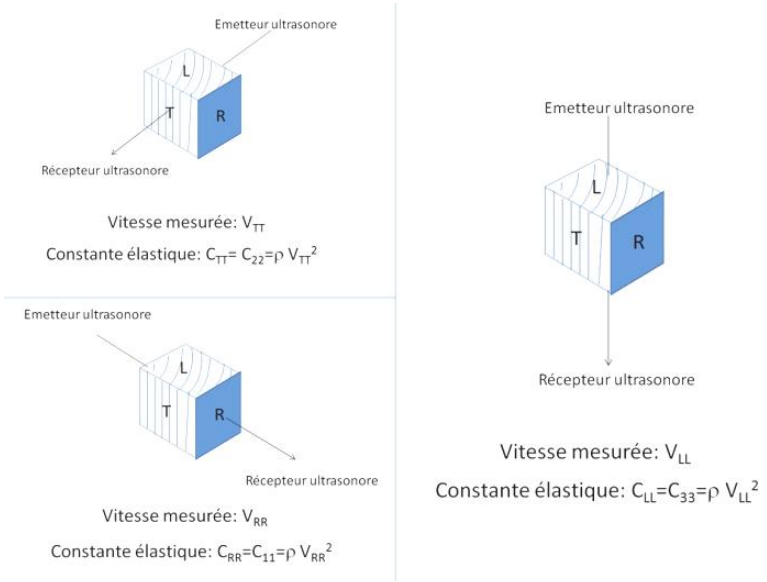


Figure 11. Détermination des constantes C_{11}, C_{22}, C_{33} à partir des mesures de vitesses longitudinales.

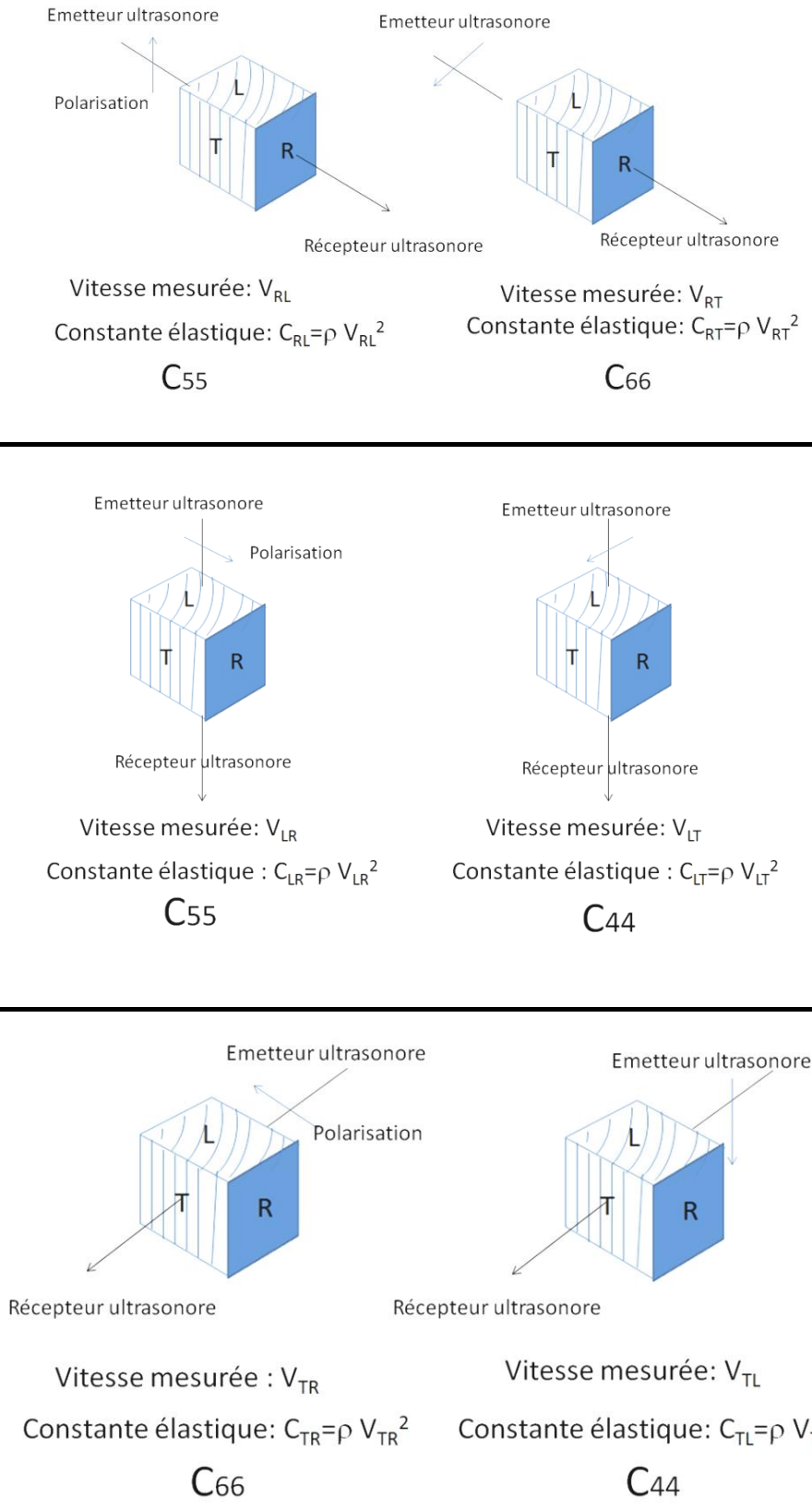


Figure 12. Détermination des constantes C_{44}, C_{55}, C_{66} à partir des mesures de vitesses de cisaillement.

1.2.4. Procédure de résolution du problème inverse.

Une fois les déformées modales et les fréquences de résonance acquises, le problème inverse qui consiste à minimiser l'écart entre les fréquences calculées et mesurées en ajustant les valeurs de constantes élastiques peut commencer. Deux points particuliers cruciaux ont été mis en évidence.

Tout d'abord, il faut initier le problème inverse avec des valeurs qui ne sont pas trop éloignées de la solution. Pour cela, pour l'instant, les valeurs C_{11} à C_{66} mesurées en transmission sont introduites comme termes diagonaux initiaux. Pour les autres termes, nous initialisons avec les valeurs issues des relations de Guitard [GUIT-87]. Ces valeurs sont directement calculées à partir de la masse volumique de l'échantillon. En réalité Guitard a établi à partir de maintes mesures des corrélations entre masse volumique et constantes élastiques. Ceci dit, l'écart entre la valeur « de Guitard » et la valeur vraie peut être assez grand.

Sur le spectre de vibration, certains modes sont parfois mal excités et donc disparaissent. Lorsque l'on calcule les fréquences et les modes à partir de constantes élastiques (problèmes direct), tous les modes existent. Il faut donc bien veiller au préalable à identifier dans les spectres expérimentaux les modes existant. Une procédure de comparaison des déformées modales a été mise en place pour bien identifier les modes présents. Une fois les modes bien identifiés, une procédure d'ajustement multi paramètres est lancée pour trouver les constantes élastiques qui minimisent l'écart entre fréquences mesurées et estimées (Figure 13).

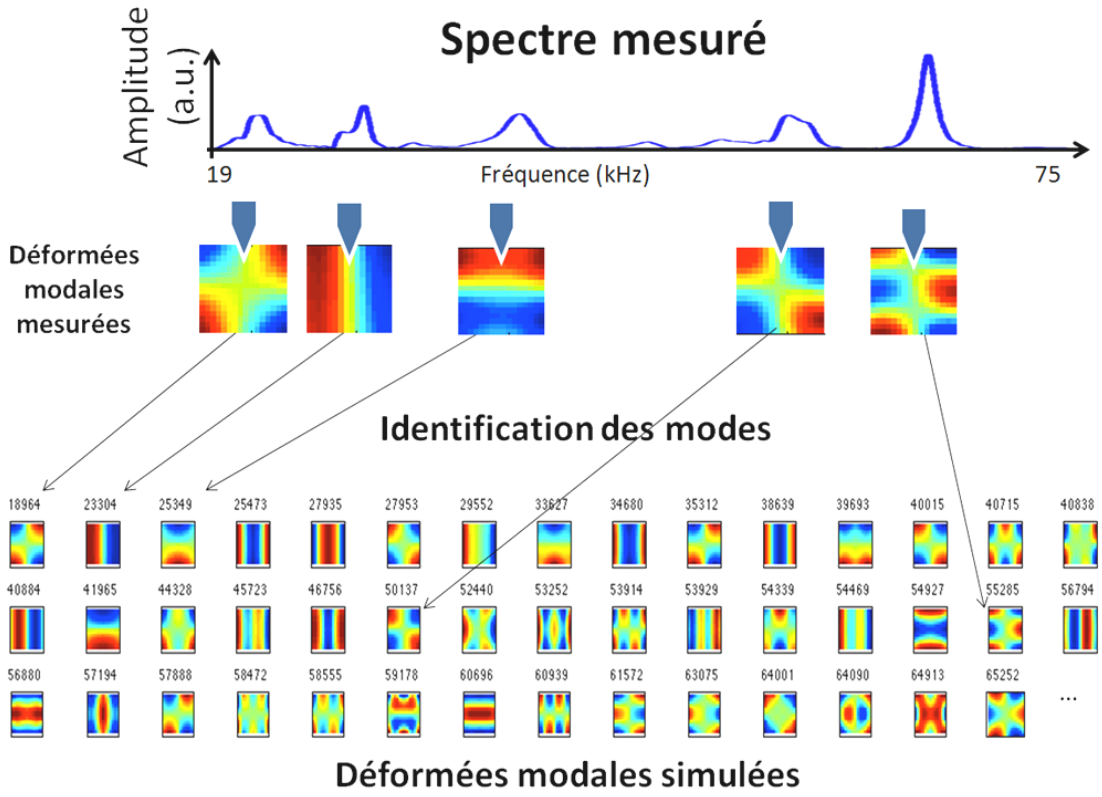


Figure 13. Identification des modes avant ajustement des constantes élastiques. (Hêtre).

1.2.5. Quelques résultats.

Sur la figure 14a, voici ce qui peut être obtenu dans un cas très favorable : échantillon d'aluminium. Dans ce cas, le facteur de qualité des résonances est très élevé et les modes expérimentaux sont nombreux, très bien différenciés. Divers logiciels d'identification des modes (utilisant Labview ou Matlab) ont été écrits pour permettre de les visualiser dans leur ensemble ou de les analyser un par un. Sur le bois, le facteur de qualité est moins bon mais la détection des pics et l'identification des modes tout à fait possible. Cependant le nombre de modes est inférieur comme le montrent les figures 13 pour du hêtre et 14b pour du boco.

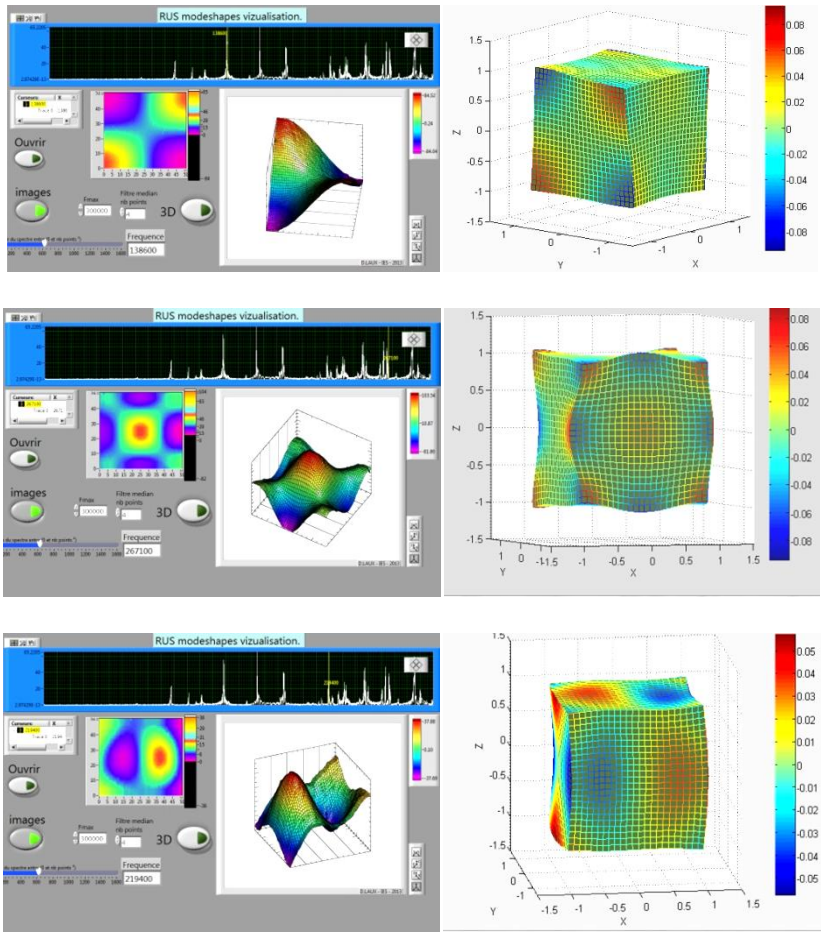


Figure 14a. Visualisation de modes de vibration d'un cube d'aluminium de 2 cm de côté (figures de gauche) et simulations (figures de droite) [FIG-06].

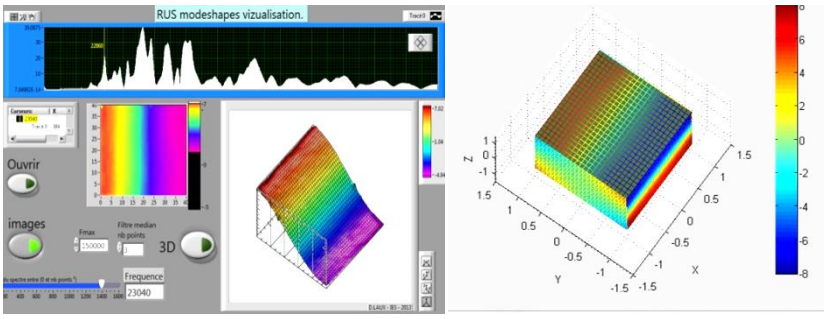


Figure 14b. Spectre acquis sur du boco jusqu'à 150 kHz et simulation [FIG-06].

Durant l'année 2012-2013, un grand nombre de mesures a été réalisé sur des bois de masses volumiques très diverses (Tableau 1).

Essence	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)
Boco	1340
Chêne Vert	789
Cyprès	570
Epicea1	421
Hêtre	717
Epicéa 2	646
Epicéa 3	476
Peuplier	457
Robinier	720
Thuya	610
Amourette	1144
Simaruba	453
Bois serpent	1052

Tableau 1. Masses volumiques des essences étudiées.

Les mesures RUS ont été systématiquement mises en regard des valeurs recommandées par Guitard [GUIT-87]. Pour les échantillons homogènes ou à forte masse volumique, et pour lesquels la découpe de l'échantillon respecte bien les symétries naturelles (voir Figure 8) un bon accord a été obtenu. C'est le cas du Boco et du Hêtre par exemple (Figure 15) [LONG-12]. Les valeurs entre crochets sont celles issues des recommandations de Guitard.

$$Hêtre - C_{ij} = \begin{bmatrix} 3.7[2.9] & 1.4[1.2] & 1.8[1.7] & 0 & 0 & 0 \\ 1.4 & 1.6[1.7] & 1.2[1.3] & 0 & 0 & 0 \\ 1.8 & 1.2 & 19.4[17.2] & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.9[1.1] & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.4[1.5] & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.4[0.4] \end{bmatrix}$$

$$Boco - C_{ij} = \begin{bmatrix} 8.7[7.3] & 3.9[3.8] & 3.7[4.7] & 0 & 0 & 0 \\ 3.9 & 7.7[5.7] & 6.9[4.1] & 0 & 0 & 0 \\ 3.7 & 6.9 & 39.1[34.1] & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2.5[2.4] & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3.1[2.9] & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.2[1.3] \end{bmatrix}$$

Figure 15. Matrices élastiques estimées par la RUS et comparées aux valeurs « de Guitard » entre crochets.Valeurs exprimées en GPa.

Pour d'autres échantillons comme le chêne vert, le Simaruba ou le bois serpent, l'écart est plus fort même si l'ordre de grandeur reste correct. Pour ces échantillons, de fortes hétérogénéités ont été repérées ou l'angle entre la direction L et l'axe de découpe z est fort. Ainsi, les hypothèses de base de la méthode ne sont pas respectées. A l'heure actuelle nous n'avons pas quantifié l'erreur commise dans ces cas de figure. Les travaux se poursuivent dans cette direction.

1.2.6. Conclusion.

Le banc de mesure RUS ainsi que le protocole mis en œuvre permettent maintenant grâce à un seul échantillon de bois, en une seule mesure rapide d'avoir une estimation de la matrice d'élasticité. La méthode est validée pour échantillons homogènes et pour lesquels les symétries naturelles du bois respectent les directions R, L, T. Pour ce type d'échantillon l'étape suivante serait de supprimer les mesures de C_{ii} par méthodes ultrasonores ce qui rendrait les manipulations plus rapides.

En l'état, le banc est d'ores et déjà utilisé pour des mesures ciblées concernant des problématiques spécifiques. Par exemple, il a été utilisé en Juin 2013 pour caractériser des échantillons d'un bateau Suédois, le VASA (navire de guerre ayant sombré lors de son premier voyage dans le port de Stockholm en 1628) en collaboration avec l'Université d'Uppsala. Ce navire, renfloué en 1987 fait l'objet de nombreuses études visant à assurer sa conservation hors de l'eau.

Pour les échantillons plus complexes (hétérogènes…) l'évaluation de l'erreur commise par la méthode RUS doit être quantifiée. Seules des comparaisons avec des méthodes statiques par exemple pourront apporter une réponse. Par ailleurs, pour des échantillons à très faible masse volumique, le nombre de pics de résonance est trop faible pour résoudre le problème inverse (cas du Balsa). Les travaux se poursuivent pour augmenter la sensibilité du banc. En particulier, pour obtenir une réflexion du laser sur le bois, un autocollant argenté est actuellement collé sur le cube. Dans le cas d'échantillons très poreux, rugueux, l'adhésion est mauvaise ce qui rend le signal rétrodiffusé trop faible. Nous prévoyons dans ce cas de figure de pulvériser sur la surface des micro billes de verre qui joueront le rôle de diffuseur et adhèreront mieux. Enfin, à terme il est prévu de réaliser un montage pour étudier du bois immergé dans l'eau.

2. Perspectives.

2.1. A court et moyen terme.

L'ensemble des méthodes ultrasonores mises en œuvre, optimisées, adaptées et en cours de développement dotent l'équipe de moyens robustes et efficaces de caractérisation élastique ou viscoélastique de matériaux. Reconnues aujourd'hui comme manipulations standard, leur utilisation va à court et moyen terme se poursuivre concernant des applications diverses et variées :

- **Microscopie acoustique sur particules HTR irradiées.**

Pour le futur, des concepts de réacteur (HTR : High Temperature Reactor) refroidis par du gaz, de taille réduite sont envisagés. Présentant de nombreux avantages (rentabilité thermique, sûreté accrue…) ils constituent des perspectives sérieuses pour les réacteurs dits de génération 4. Leur combustible pourrait être conditionné sous forme de boulets ou sous forme de compacts hexagonaux contenant chacun des microbilles de combustible : les particules TRISO. Ces particules comprennent un noyau fissile, un ou plusieurs matériaux d'enrobage très poreux (buffer) dont le but est d'accommoder les gaz de fission et une ou plusieurs couches très dures (SiC par exemple) qui constituent la première barrière de confinement des

matériaux radioactifs (figure 16). Grâce au microscope acoustique introduit au CEA de Cadarache, des mesures sur particules TRISO (coupées en deux) non irradiées avaient pu être réalisées avec succès dans le noyau combustible [BASI-05]. Aujourd'hui grâce au microscope installé à ITU un sujet de thèse vient d'être approuvé par le centre Européen : elastic property characterization of nuclear fuels and compounds under extreme conditions. Une thésarde, Mara Marchetti, sera financée par le JRC-ITU avec co-encadrement ITU-IES. L'objectif sera l'analyse des couches dures et la détection éventuelles de fissures qui représentent une rupture de la première barrière de confinement.

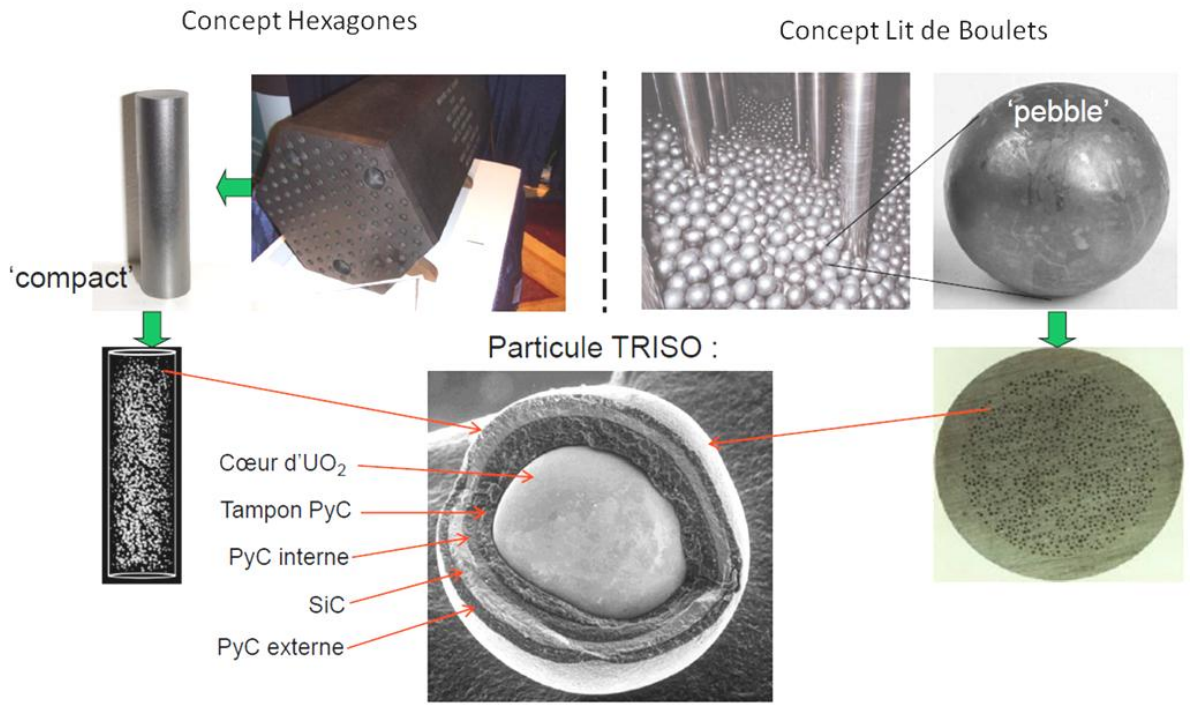


Figure 16. Combustibles HTR et particules TRISO [GUIT-09].

- **Pellet Cladding Mechanical Interaction.**

Compte tenu des forts taux de combustion utilisés aujourd'hui (62 $MWj.kg^{-1}$), de la forte proportion de gaz de fission relâchés, la bonne connaissance du contact mécanique (pastille de combustible UO_2 ou MOX / Gaine en Zircaloy) devient très importante pour les codes de calcul visant à prévoir le comportement mécanique en irradiation, pendant les rampes de puissance. Dans ce contexte, obtenir des images de l'interface pastille /gaine serait un atout majeur. Il s'agit donc d'imager une interface après traversée de 570 µm de Zircaloy sur tube irradié. La résolution souhaitée est de l'ordre de la dizaine de micromètres. Reconnus pour notre capacité à développer à la fois une instrumentation de qualité et des transducteurs ultrasonores spécifique résistant en milieu hostile EDF et le CEA ont décidé de lancer avec nous un large programme scientifique visant à réaliser ce type d'image.

Une première collaboration de recherche est en cours de finalisation (relecture côté CEA) pour faisabilité sur tube non irradié. Une deuxième devrait suivre pour transfert en milieu hostile. Un doctorant sera recruté et devrait intégrer notre équipe en Septembre prochain.

- **Analyse viscoélastique de fluides de l'agronomie en ligne.**

Fort des compétences acquises concernant à la fois l'analyse de système dynamique (ANR FiltraCOPPE) et la caractérisation viscoélastique de systèmes par ultrasons, j'ai initié depuis 2 ans une collaboration de recherche avec l'UMR Qualisud (UM1, UMII, CIRAD) visant à trouver des paramètres nouveaux pour l'évaluation des propriétés organoleptiques des jus de fruits en cours de filtration ou conditionnement. Dans ce cadre, nous allons mettre au point un pilote spécifique instrumenté en transducteurs ultrasonores.

Les travaux débutent actuellement (Figure 17).

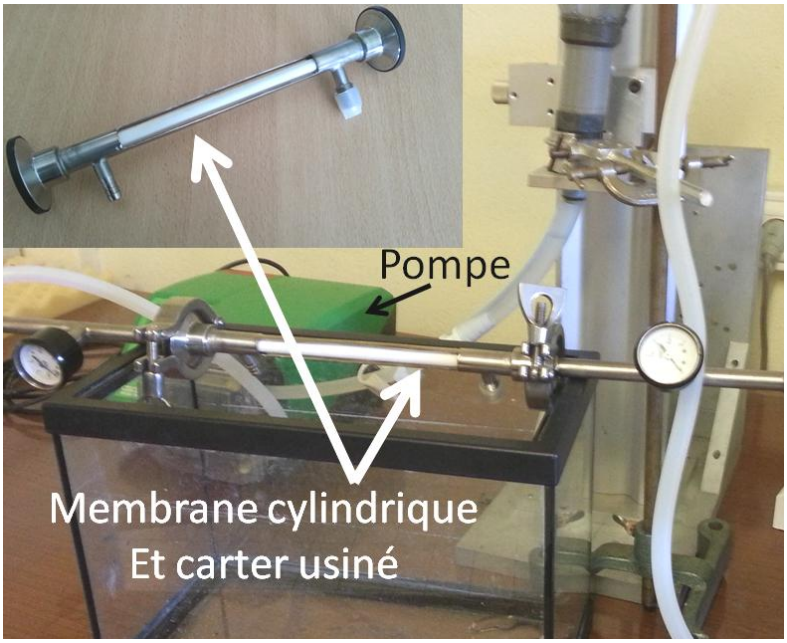


Figure 17. Membrane de filtration cylindrique et sa pompe d'alimentation. Un carter de protection a été usiné pour recevoir les transducteurs ultrasonores.

- **Evaluation de la souffrance cardiaque pendant une opération.**

Lors d'une opération à cœur ouvert, le cœur est vidé de son sang et refroidi par une solution qualifiée de « cardioplégique ». A chaque remontée en température, le cœur fibrille, le chirurgien interrompt ses activités, et réinjecte cette solution. Une des questions qui se pose est : qu'elle est la souffrance cardiaque du cœur causée par ces injections ? Peut-on l'évaluer ? Existe-t-il un moyen non invasif de mesurer en volume la température du cœur pour anticiper les reprises d'activité ? Ce travail, dans la lignée de ce que nous avions mis en œuvre sur la souffrance musculaire de tissus atteints de myopathie, a débuté en Octobre 2013 dans le cadre d'une thèse (C.Engrand) que je co-encadre avec le Pr E. Le Clézio, en collaboration avec Professeur Roland De Maria (Unité de Chirurgie Thoracique du CHRU Arnauld de Villeneuve). Cette thèse vise essentiellement à mesurer l'élasticité, les propriétés ultrasonores et la température du cœur pendant l'opération. Concernant la température, l'emploi d'une camera Infra Rouge donnera des informations sur la température de surface. Pour la température en profondeur, nous prévoyons de réaliser des mesures précises des vitesses ultrasonores qui sont très sensibles à la température et de concevoir ainsi un thermomètre à ultrasons.

2.2. A plus long terme.

A plus long terme et surtout dans le domaine de l'analyse viscoélastique de systèmes complexes, je désirerais optimiser mes approches large bande en réduisant encore les volumes de matériau nécessaire à l'analyse. Des techniques de type microfluidique seront à envisager. Quelques tests préliminaires sont prévus avec le laboratoire Charles Coulomb (L2C) de Montpellier. Pour ce faire un changement radical dans l'excitation devra être pensé. Au lieu comme à l'heure actuelle d'utiliser directement des transducteurs commerciaux ou des pastilles piezoélectriques, toute miniaturisation passera par le dépôt de couches piézoélectriques directement sur des micro-canaux de filtration par exemple. Je m'appuierai alors sur des compétences disponibles à l'IES et sur le fait que mon équipe fusionne aujourd'hui avec un autre groupe MITEA, spécialiste de ces approches.

Par ailleurs je garde en tête la notion de fonctionnalisation à bas côut de contenants pour l'analyse viscoélastique. Dans ce cas, il faut générer des ondes ultrasonores dans des géométries complexes imposées par le système. La modélisation par éléments finis et l'utilisation de piézoélectriques souples sérigraphiés (action en cours de développement à l'IES) seront des approches très complémentaires.

3. Bibliographie.

[BASI-05] V. Basini et al. New techniques dedicated to the characterization of innovative fuels. ARWIF 2005. 16-18 February 2005. Oak Ridge, Tennessee, USA.

[BERN-13] S. Bernard et al. Developement and validation of resonant ultrasound spectroscopy for the measurement of cortical bone elasticity on small cylindrical samples. Acoustical society of America. POMA, Proceedings of Meetings on Acoustics 19 (2013) 075092.

[BUCU-06] V. Bucur. Acoustics of Wood, Springer-Verlag, 2006.

[DELA-06] T. Delaunay. Thèse de Doctorat. Caractérisation fonctionnelle et relations structure-propriétés de monocristaux piézoélectriques de type pérovskite. Université François Rabelais, Tours. Soutenance le 24 Novembre 2006.

[DEMA-71] J. H. H. Demarest. Cube resonance method to determine the elastic constants of solids. The journal of acoustical society of America. 49(3) (1971) 768-775.

[FIG-06] M. Fig. Resonant Ultrasonic Spectroscopy. Matlab File Exchange. Free Matlab code.

[GAZI-59] D. Gazis. Three dimensional investigation of the propagation of waves in hollow circular cylinders. The journal of the acoustical society of America. 31(5) (1959) 568- 578.

[GUIT-87] D. Guitard et F. El Amri. Modèles prévisionnels de comportement élastique tridimensionnel pour les bois feuillus et les bois rèsineux. Annales des Sciences Forestières 44 (1987) 335-358.

[GUIT-09] F. Guittoneau. Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes. Développement de stratégies de gestion des combustibles HTR. Soutenance le 28 Octobre 2009.

[HUAN-11] C. C. Huang et al. Assessing the viscoelastic properties of thrombus using a solid-sphere-based instantaneous force approach. Ultrasound in medicine and Biology 37(10) (2011) 1722-33.

[LEIS-97] R. G. Leisure et F. A. Willis. Resonant ultrasound spectroscopy. Journal of Physics. Condensed Matter 9 (1997) 6001-6029.

[LONG-08] R. Longo et al. Underwater visualization of multi-input interleaved multisine wave fronts for ultrasonic testing of bones specimens using Laser Doppler Vibrometry. 8th International Conference on Vibration Measurements by Laser Techniques & Short Course Ancona, Italy, SPIE Vol 7098. 17-20 June 2008.

[LONG-12] R. Longo et al. Wood elastic characterization from a single sample by resonant ultrasound spectroscopy. Ultrasonics 52 (2012) 971-974.

[MA-07] J. Ma. et al. Measurement of the Properties of Fluids Inside Pipes Using Guided Longitudinal Waves. IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. 54(3) (2007) 647-657.

[MIGL-93] A. Migliori et al. Resonant ultrasound spectroscopic techniques for measurement of the elastic moduli of solids. Physica B. 183 (1993) 1-24.

[PAVL-98] B. N. Pavlakovich. Leaky Guided ultrasonic waves in NDT. Thesis. University of London. Imperial College of Science, technology and medicine. 1998.

[PRASA-08] V. S. K. Prasad et al. Viscosity measurements of melts at high temperatures using ultrasonic guided waves. Journal of materials processing technology 20(7) (2008) 315–320.

[ROSE-99] J. L. Rose. Ultrasonic waves in solid media. Cambridge University Press. 1999.

[ROTH-53] W. Roth and S. R. Rich. A new method for continuous viscosity measurement. General theory if the ultra-viscoson. Journal of Applied Physics. 24(7) 1953 940-951.

[SCHU-06] S. Schubert et al. Rolling shear modulus and damping factor of spruce and decayed spruce estimated by modal analysis. Holzforschung 60 (2006) 78-84.

[SEGU-00] L. E. Segura. Acoustic wave dispersion in a cylindrical elastic tube filled with a viscous liquid. Ultrasonics 37 (2000) 537–547.

[VOLL-97] D. J. Vollmman et J. Dual. High-resolution analysis of the complex wave spectrum in a cylindrical shell containing a viscoelastic medium. The journal of the acoustical society of America. 120 (1997) 896- 920.

[ZADL-04] B. J. Zadler et al. Resonant Ultrasound Spectroscopy: theory and application. Geophysical Journal International 156 (2004) 154-169.

Conclusion générale

Conclusion générale.

Tout au long de ce manuscrit d'Habilitation à Diriger des Recherches, je me suis attaché à présenter de façon complète, et synthétique à la fois, mes activités expérimentales dans le domaine des ultrasons. Ces activités, ayant pour but de mettre au point des méthodes simples, efficaces et précises ont été présentées suivant deux axes : un dans la continuité concernant la microscopie acoustique pour la caractérisation des combustibles nucléaires irradiés et un focalisé sur la viscoélasticité de systèmes complexes en rapport avec le vivant.

Concernant la microscopie acoustique, les travaux menés depuis plus de 10 ans avec les acteurs européens du nucléaire civil sont reconnus au niveau mondial. Le transfert technologique effectué avec le centre européen ITU de Karlsruhe a été un grand succès. Grâce à la mise au point d'un système de haute technologie, robuste, simple à utiliser, les travaux se poursuivent à l'heure actuelle en Allemagne « en routine » sur les combustibles UO_2 et MOX pour alimenter les bases de données. En parallèle, une étude sur les combustibles du futur débute.

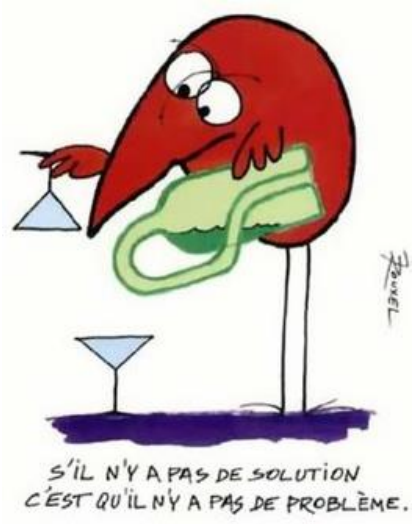
Pour ce qui est des méthodes échographiques appliquées au domaine du vivant (biologie et agronomie), je me suis attaché à montrer comment obtenir des résultats très précis à partir finalement d'une relation extrêmement simple : distance= vitesse x temps. Les approches en ondes longitudinales et transverses se sont montrées complémentaires même si je pense que les approches en ondes longitudinales sont préférables même pour faire de la rhéologie haute fréquence. En effet, elles apportent autant d'information via la viscosité longitudinale. Cette dernière a été finalement peu étudiée dans la littérature et mérite à mon avis des investigations supplémentaires. Les résultats obtenus sur divers systèmes en collaboration avec les acteurs régionaux dans le domaine (CIRAD, INSERM, CHU, …) ont permis de démontrer l'intérêt de ces approches.

Comme je l'ai présenté dans les perspectives, après ces dix ans d'activités l'ensemble des actions lancées depuis mon arrivée se poursuivent. Même si dans ce mémoire les applications ont été très diverses et variées, n'oublions pas que l'élément central est le transducteur ultrasonore. Dans tout ce que j'ai présenté, même si des transducteurs originaux (pour le nucléaire ou pour les applications sur les muscles) ont été conçus, je suis toujours resté sur le même type de fabrication : éléments piézoélectrique massif déposé sur une ligne à retard.

Pour l'avenir, je prévois de m'intéresser en détail à d'autres façons de générer les ondes pour faire des systèmes plus petits, plus « industrialisables » en m'appuyant fortement sur les compétences de mon équipe M²A (Matériaux, Micro-capteurs et Acoustique) récemment créée.

Pour finir, je rappelle ici une devise shadok qui m'a souvent rassuré lorsque les résultats se faisaient attendre :

S'il n'y a pas de solution, c'est qu'il n'y a pas de problème !!!!!



Que soient ici remerciés tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail : ma famille, mon directeur de thèse, mes collègues, les doctorants, les stagiaires...

Une pensée toute particulière pour mon épouse, mes enfants et mes parents qui m'ont patiemment «supporté» durant l'écriture de ce manuscrit et la préparation de sa soutenance orale.

Annexes

Annexe 1

Présentation de la Plateforme de Rhéologie.

Plate-forme de Rhéologie

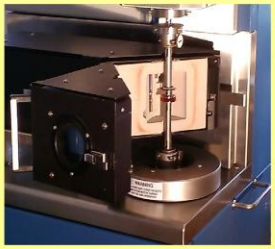
Responsable technique : Jean-Marc Fromental

Présentation et missions

La plate-forme de rhéologie regroupe les équipements et les savoir-faire dans les domaines de la rhéologie du **laboratoire Charles Coulomb** (L2C) et de l'**Institut d'Electronique de Sud** (IES).
Elle a pour vocation d'apporter un appui technique, méthodologique et scientifique pour les **projets de recherche** de ces laboratoires, et de participer au **développement de techniques innovantes** associées à ces projets.
Elle propose aussi des prestations (caractérisation de propriétés mécaniques par exemple) à des organismes ou à des entreprises extérieurs.
La plate-forme de rhéologie est impliquée dans des actions de **formations** et de **diffusion du savoir**.

Rhéomètres à déformation imposée

Le moteur imposant la déformation et les capteurs de contraintes sont indépendants.
2 instruments (ARES-TA Instruments)



Couple : de 2.10^{-5} à 200 mN.M
Force normale : de 2.10^{-3} à 20 N
Vitesse de rotation : de 2.10^{-6} à 200 rad.s^{-1}
Fréquence d'oscillations : de 10^{-5} à 500 rad.s^{-1}
Température : de -20 à 600 degrés (module Peltier ou four)
Géométries disponibles : cellules de Couette, plans parallèles (lisses, rugueux), cône-plan, torsion.

Rhéomètres à contrainte imposée

Le capteur de déformation est lié au moteur imposant la contrainte.
2 instruments : AR2000 (TA Instruments)
UDS200 (Anton-Paar)

Couple : de 3.10^{-5} à 200 mN.m
Force normale : de 5.10^{-3} à 50 N
Vitesse de rotation : de 10^{-8} à 300 rad.s^{-1}
Fréquence d'oscillations : de $7.5.10^{-7}$ à 628 rad.s^{-1}
Résolution angulaire : 0.04 µrad
Température : de -40 à 200 degrés
Géométries disponibles : cellules de Couette (lisse, rugueuse), plans parallèles (lisses, rugueux, transparents), cône-plan.

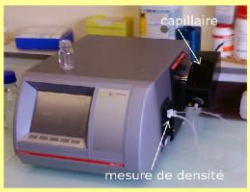
Machine de traction

Mesure de la contrainte au cours d'un étirement ou d'une compression.

Instrument évolutif conçu et réalisé au laboratoire.
Température : de 0 à 230 degrés
Vitesses : de 10^{-5} à 100 mm.s^{-1}
Force normale : 20 mN à 50 N

Micro-viscosimètre

Mesure la durée de roulement d'une bille dans un capillaire d'inclinaison variable.



Volume d'échantillon : 0.1 mL
Température : de 5 à 100 degrés
Viscosités de 3.10^{-4} à 10 Pa.s
Taux de cisaillement : de 0.1 à 1000 s^{-1}
Mesure de densités (de 0 à 3)

Rhéo-acoustique

Mesure des modules de perte et de stockage aux fréquences sonores et ultra sonores.

Viscosité de cisaillement et viscosité longitudinale.
Contrôle de la température.
Fréquences : de quelques dizaines de kHz à plusieurs dizaines de MHz.

Contact : jean-marc.fromental@univ-montp2.fr. Téléphone : 04 67 14 47 73
Localisation : Bâtiment 11. Université de Montpellier 2. Case courrier 026
Place Eugène Bataillon
34095 Montpellier Cedex.

Annexe 2

Sélection de publications.

1. D. Laux et al. Ultrasonics 45. (2006) 104-112.
2. J. Gasparoux et al. Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics. 153 (2008) 46-52.
3. V. Cereser Camara et al. Ultrasonics. 50 (2010) 710-715.
4. D. Laux et al. Ultrasonics. 50 (2010) 741-743.
5. C. Andre et al. Powder Technology. 208 (2011) 301-307.
6. P. Loulergue et al. Desalination and water treatment. 34 (2011) 156-162.
7. D. Laux et al. Journal of Nuclear Materials. 420 (2012) 94-100.
8. D. Laux et al. Food biophysics. (2013). Vol 8. Issue 4.

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Ultrasonics 45 (2006) 104–112
Ultrasonics
www.elsevier.com/locate/ultras

Elastic properties of composites: Periodical homogenisation technique and experimental comparison using acoustic microscopy and resonant ultrasonic spectroscopy

D. Laux [a,*], J.Y. Ferrandis [a], G. Leveque [a], J.M. Gatt [b]

[a] LAIN, University Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, CC082, 34095 Montpellier Cedex 05, France
[b] CEA Cadarache, CEA/CAD/DEN/SESC/LLCC, Bat 151, 13108 Saint-Paul lez Durance Cedex, France

Received 19 September 2005; received in revised form 12 June 2006; accepted 14 July 2006
Available online 8 August 2006

Abstract

The macroscopic elastic properties of two composites (Duralumin/air and Duralumin/tungsten carbide (WC)) have been calculated using periodical homogenisation methods and the elastic properties of each phase (measured by high frequency acoustic microscopy). In order to check the validity of such an approach, acoustical resonant spectroscopy has also been applied. Thanks to the comparison between the resonant frequencies predicted and measured, two major conclusions have been obtained: the homogenisation method is very accurate for the composite Duralumin/air, but not for the Duralumin/WC sample: the experimental results are not in very good agreement with the simulation. This result can be then explained by the major role of interfacial state between Duralumin and tungsten carbide.
© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 43.20.−f; 62.20.−DC; 62.30.+d

Keywords: Composites; Acoustic microscopy; Resonant ultrasonic spectroscopy; Finite elements; Homogenisation

1. Introduction

In order to prepare the fourth generation of nuclear civil power plants, many new nuclear fuels are developed in nuclear centers such as the CEA in France. Many of these new fuels are CERamic/METal or CERamic/CERamic composites as presented in [1]. In this framework, the thermo-mechanical behaviour in which many complex phenomena are present (source of heat, thermal expansion, swelling, densification...) has to be simulated to study the behaviour of these fuel in reactor.

For mechanical aspect, finite elements simulations are generally used but they are very time and memory consuming. Indeed, one needs to use very sharp meshes to obtain precise results. Consequently, with complex structures such as porous materials or inhomogeneous composites, parametric studies or fuel simulations on very long time of irradiation (many years) become tricky and sometimes impossible. So, we need effective properties of these materials to assess the structures behaviour under irradiation. After resolution of homogeneous problem, a relocation process is used to evaluate the local parameters such as local temperature or local stresses to verify the risk of local fusion or debonding between phases. All this process applied to nuclear fuel is presented in Ref. [2].

In this paper, our attention is focused on the elastic constants of test samples which are not far from the new future composite fuels on a geometrical and composition point of view (cubic metallic sample (Duralumin) with cylindrical ceramic parallel fibres (WC)).

In the first part of this paper we present briefly an homogenisation method. The main idea of such an approach is to use the fact that the composite is periodical on a geometrical point of view. So, it is sufficient to work

* Corresponding author. Tel./fax: +33 4 67 14 34 30.
E-mail address: laux@lain.univ-montp2.fr (D. Laux).

0041-624X/$ - see front matter © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.ultras.2006.07.014

on a Representative Elementary Volume (for instance an hexagon for a honeycomb structure). Examples of REV are presented in Fig. 1 for different microstructures. The REV can be very simple (for instance for cylindrical fibres) or more complex (multilayered hexagon). The general problem becomes very simple under some assumptions (periodical displacements for example). Then, mean values taken on the REV lead to the effective elastic constants of the composite. A lot of such approaches, inspired by Eshelby [3] have been developed in the literature. For example, Dvorak and Benvetiste [4] present an homogenisation technique allowing to take elasticity, thermal and swelling phenomena. A presentation of different homogenisation techniques for linear and nonlinear behaviour can be found with a large bibliography in Refs. [5,6].

The second part presents an experimental approach by microacoustic which is divided in three steps:

– First, thanks to acoustic microscopy measurements, the elastic properties of each phase of the composite are measured and constitute input data for homogenisation calculation code. This first part leads to the macroscopic elastic properties of the composites.
– Secondly, these results are introduced in an other numerical simulation to predict the natural vibrations of the composite.
– At last, resonant ultrasonic spectroscopy (RUS) is employed, leading to experimental values of natural frequencies of vibration.

The comparison between simulation and experimental results is then detailed leading to interesting conclusions concerning the interfacial state between the different phases of the composite (problem linked to representation step). A similar approach, homogenisation technique and acoustic measurements, applied to UO_2 nuclear fuel can be found in [7].

2. Homogenisation method

The local mechanical behaviour law of each phase i is

$$\varepsilon_i = S_i : \sigma_i, \tag{1}$$

ε_i being the i phase strain, σ_i the i phase stress fields, and S_i the elastic tensor assumed constant in the phase.

Another formulation can be

$$\sigma_i = C_i : \varepsilon_i \tag{2}$$

with $C_i = S_i^{-1}$.

The equilibrium and compatibility equations are

$$\begin{cases} \mathrm{Div}_z(\sigma) = 0, \\ \varepsilon = \frac{1}{2}\left(\mathrm{Grad}_z(u) + \mathrm{Grad}_z^T(u)\right) = \mathrm{Grad}_{(s)_z}(u). \end{cases} \tag{3}$$

The subscript z is added in order to indicate that the calculations are performed on space co-ordinates (z_1, z_2, z_3). z is now replaced by two new variables: x which represents the large scale behaviour and y which represents the periodical behaviour on the REV. This displacement is naturally chosen periodical because of the geometrical periodicity of the whole composite. It means that for the displacement on the REV one can write: $u_j(y) = u_j(y + c)$ where $j = 1 \ldots 3$ and c is the characteristic dimension on the REV. Then z is written as $z = x + \omega y$ where ω is a scaling factor. The main idea of the homogenisation method is to decompose the displacement using the periodical displacements on the REV as $\vec{u} = \sum_{i=0}^{+\infty} \omega^i \vec{u}_i$. Using relation (3), the following expression is deduced:

$$\cdots + \frac{1}{\omega^2}\mathrm{Div}_y(C : \mathrm{Grad}_{(s)_y}\vec{u}_0) + \frac{1}{\omega}\left[\mathrm{Div}_x(C : \mathrm{Grad}_{(s)_y}\vec{u}_0) + \mathrm{Div}_y\sigma_0\right] + \frac{1}{\omega^0}\left[\mathrm{Div}_x\sigma_0 + \mathrm{Div}_y\sigma_1\right] = 0, \tag{4}$$

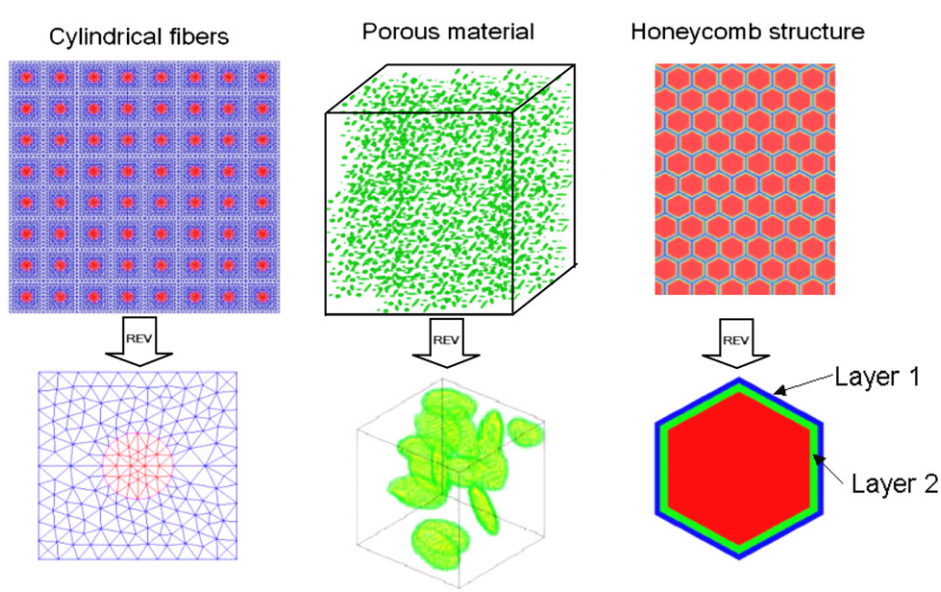


Fig. 1. Typical REV used in homogenisation methods.

where

$$\sigma_i = C : \left(\mathrm{Grad}_{(s)_x}\vec{u}_i + \mathrm{Grad}_{(s)_y}\vec{u}_{i+1}\right). \tag{5}$$

Here again the subscripts x and y indicate the variables on which the calculations are performed. For instance, $\mathrm{Div}_x. = \frac{\partial.}{\partial x_1} + \frac{\partial.}{\partial x_2} + \frac{\partial.}{\partial x_3}$.

As (4) has to be verified for every $\omega \neq 0$, two sub-problems are obtained.

Order –2:

$\vec{u}_0(x)$ is a trivial solution. Consequently $\vec{u}_0$ is only a function of x (macroscopic or large scale variable) and represents the macroscopic, effective or mean displacement $\langle\vec{u}\rangle = \vec{u}_0$.

Order –1:

The displacement $\vec{u}_1$ has to verify the following relation:

$$\begin{cases} \mathrm{Div}_y(C : \mathrm{Grad}_{(s)_y}\vec{u}_1) + \mathrm{Div}_y(C : \mathrm{Grad}_{(s)_x}\vec{u}_0) = 0, \\ \vec{u}_1 \text{ REV periodic.} \end{cases} \tag{6}$$

It is a linear elastic problem with the loading $\mathrm{Grad}_{(s)_x}\vec{u}_0$. It can be shown [5] that the solution $\vec{u}_1$ can be expressed as

$$\vec{u}_1 = A_{1M} : \mathrm{Grad}_{(s)_x}\vec{u}_0. \tag{7}$$

(To obtain A_{1M}, one has to solve elementary problems (P_E) corresponding to six different generalized loadings E related to three tractions and three shears [5].)

Then the displacement $\vec{u}$ is obtained:

$$\vec{u} = \vec{u}_0 + \omega\left(A_{1M} : \mathrm{Grad}_{(s)_x}\vec{u}_0\right). \tag{8}$$

Let us now define mean values (macroscopic stress and strain field) as

$$\begin{cases} \Sigma = \langle\sigma\rangle = \frac{1}{|V|}\int_\Omega \sigma\,\mathrm{d}V, \\ \Xi = \langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{|V|}\int_\Omega \varepsilon\,\mathrm{d}V. \end{cases} \tag{9}$$

As $\mathrm{Div}_y\langle\sigma_1\rangle = 0$ because σ_1 is anti-periodic on the VER, $\mathrm{Div}_x[\langle\sigma_0\rangle] = 0$ regarding the order 0 in relation 4. Consequently

$$\Sigma = \langle\sigma_0\rangle = (\langle C : (I + \mathrm{Grad}_{(s)_y}A_{1M})\rangle)\mathrm{Grad}_{(s)_x}\vec{u}_0. \tag{10}$$

As $\mathrm{Grad}_{(s)_x}\vec{u}_0$ is the macroscopic strain field Ξ, the effective elasticity tensor is

$$C_{\mathrm{eq}} = \langle C : (I + \mathrm{Grad}_{(s)_y}A_{1M})\rangle = \langle CA_M\rangle. \tag{11}$$

Using C_{eq}, one can deduce the elastic moduli and Poisson ratios in each direction. Details concerning finite elements calculations are presented in Section 5.1.

3. Acoustic methods

3.1. Acoustic microscopy

Using acoustic microscopy, one can work in two operating modes: imaging or acoustic signature [8]. In the two cases, a piezoelectric crystal generates ultrasonic waves which propagate in a delay line in glass or sapphire. Then these mechanical waves are focused on the sample through a spherical lens designed in the delay line. For acoustic pictures acquisition, an X–Y scanning is performed and the signal reflected from the sample (collected again by the sensor) is encoded in colours. Such a type of image reveals mechanical contrasts between various zones of the sample. Here the results are only qualitative ones. To obtain quantitative results one has to use the acoustic signature. In this mode, starting from the focus point, the sensor is defocused towards the sample and the reflected signal is acquired by the sensor. Interference phenomena between the specular ray (normal incidence) and three surface waves (longitudinal, transverse and Rayleigh wave) are then created. The reflected signal acquired by the sensor is then a pseudo periodical one. Using a fast Fourier transform one can a priori detect three pseudo periods corresponding to each surface wave type. Thanks to these pseudo periods, the velocities of each surface wave can be calculated with the following relation:

$$V_{\mathrm{sw}} = \frac{V_{\mathrm{cf}}}{\sqrt{1 - \left(1 - \frac{V_{\mathrm{cf}}}{2f\Delta z_{\mathrm{sw}}}\right)^2}}. \tag{12}$$

In this expression, V_{cf} is the ultrasonic velocity in the coupling fluid between the sample and the sensor, V_{sw} the velocity of the surface wave, f the frequency of the waves and Δz_{sw} the pseudo-period caused by one of the surface waves.

If we note V_{L} the longitudinal wave velocity, V_{T} the transverse wave velocity, ρ the density, the elastic constants (Young modulus E and shear modulus G) of an isotropic material are then calculated as follows:

$$E = \rho V_{\mathrm{T}}^2 \cdot \frac{3V_{\mathrm{L}}^2 - 4V_{\mathrm{T}}^2}{V_{\mathrm{L}}^2 - V_{\mathrm{T}}^2}, \tag{13}$$

$$G = \rho V_{\mathrm{T}}^2. \tag{14}$$

On an experimental point of view it is quite impossible to assess the transverse wave velocity. So, generally people measure V_{L} and the Rayleigh velocity. V_{T} is then deduced using the relation due to Viktorov [9]:

$$\begin{cases} V_{\mathrm{T}}^8 - (V_{\mathrm{L}}^2 + V_{\mathrm{R}}^2)V_{\mathrm{T}}^6 + \frac{3}{2}V_{\mathrm{L}}^2V_{\mathrm{R}}^2V_{\mathrm{T}}^4 \\ \quad - \frac{1}{2}V_{\mathrm{L}}^2V_{\mathrm{R}}^4V_{\mathrm{T}}^2 + \frac{1}{16}V_{\mathrm{L}}^2V_{\mathrm{R}}^6 = 0, \\ 0 \leqslant V_{\mathrm{T}} \leqslant \frac{V_{\mathrm{L}}}{\sqrt{2}}. \end{cases} \tag{15}$$

For many materials, the direct measurement of V_L using the acoustic signature is quite tricky because of damping. But for materials (metals and ceramics) having a Poisson ratio not far from 0.3 (this means between 0.25 and 0.35) it can be shown that [10]:

$$E \approx 3\rho V_{\mathrm{R}}^2. \tag{16}$$

Such an assumption on the Poisson's ratio introduces a small error (a few GPa). But regarding the elastic moduli of many metals and ceramics (100–700 GPa), this error can be neglected.

3.2. Resonant ultrasonic spectroscopy

3.2.1. Experimental approach

In order to assess the macroscopic properties of a material, people generally use echography. But, classical echographic methods give macroscopic properties if the wavelength used is greater that the geometrical details present in the sample [11]. For our sample (see next part), the size of the details (fibres) is 1 mm. Consequently, we should use very low frequencies (50–500 kHz). In this case, the analysis of the echoes is impossible regarding the dimensions of the sample (overlapping of the echoes...). Consequently, we have chose to employ an other low frequency technique based on vibrations of the sample: resonant ultrasonic spectroscopy also called RUS [12–14].

This method is based on the excitation of a sample at various frequencies. When the frequency is equal to a natural frequency of vibration, a peak is detected in the acquired signal. Two longitudinal piezoelectric ceramics (PZT27) are glued to the composite cube. One emits and the other acts as receiver. The signal received by a lock-in amplifier is then analysed on a computer. Generally, many peaks are observed corresponding to several vibration modes. In our case, pure flexion and torsion modes are not excited because our piezoelectric ceramics emits longitudinal waves.

Remark. The piezoelectric ceramics can be glued on faces which are perpendicular to the fibres. In this case the elastic waves propagate in a direction parallel to the fibres. We will call this operating mode: parallel excitation. In the other case we will say: perpendicular excitation.

3.2.2. Finite elements calculations

Concerning the simulation using the finite elements code CASTEM, the whole structure (homogeneous cube having effective properties and piezoelectric ceramics glued to the cube faces) must be studied.

So, the mesh is made of the cube and piezoelectric elements (small discs). In order to obtain accurate results, very sharp meshes must be used. As a consequence the calculation time is very long and memory consuming. To overcome this problem, using the fact that flexion and torsion are not taken into account, we have only worked on 1/6 of the entire structure with the following conditions: no x-displacement on B plane and no displacement perpendicular to plane A (see Fig. 2). Under these conditions, the soft written is very simple because a procedure is already implemented in the CASTEM code. In this calculation, the mechanical parameters of the piezoelectric ceramics have to be introduced. These values have been assessed experimentally using the frequential response (real and imaginary part of impedance) of the piezoelectric ceramics and an adjustment with the 1D model of Mason [15,16]. We found $E \cong 98$ GPa, $\nu = 0.39$, and $\rho \cong 7700$ kg m^{-3}.

4. Test samples manufactured

The major characteristics of the samples (see Fig. 3) manufactured by the Society Rolland Bailly (Besançon – France) are given in the following lists:

– Duralumin/Air sample
  Size: 1 cm × 1 cm × 1 cm

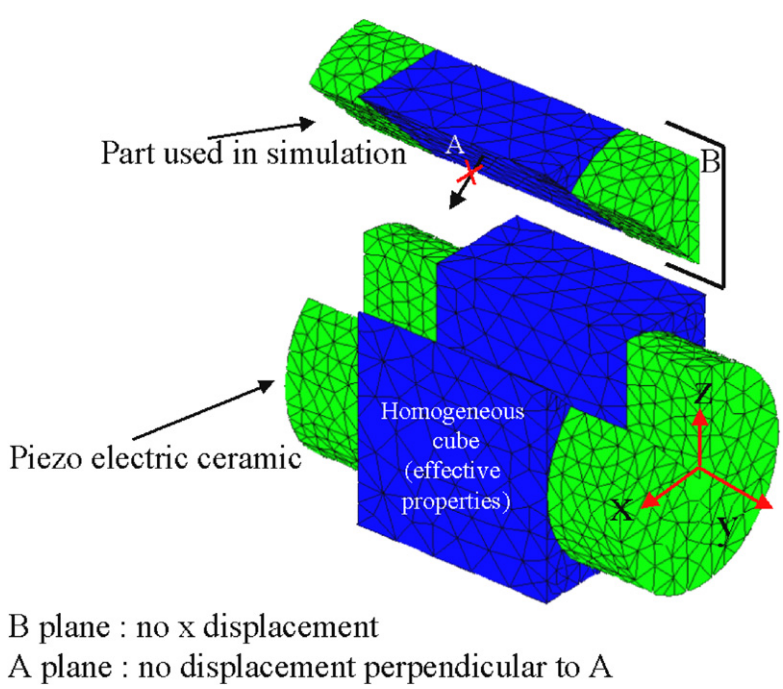


Fig. 2. Mesh for vibrations study.

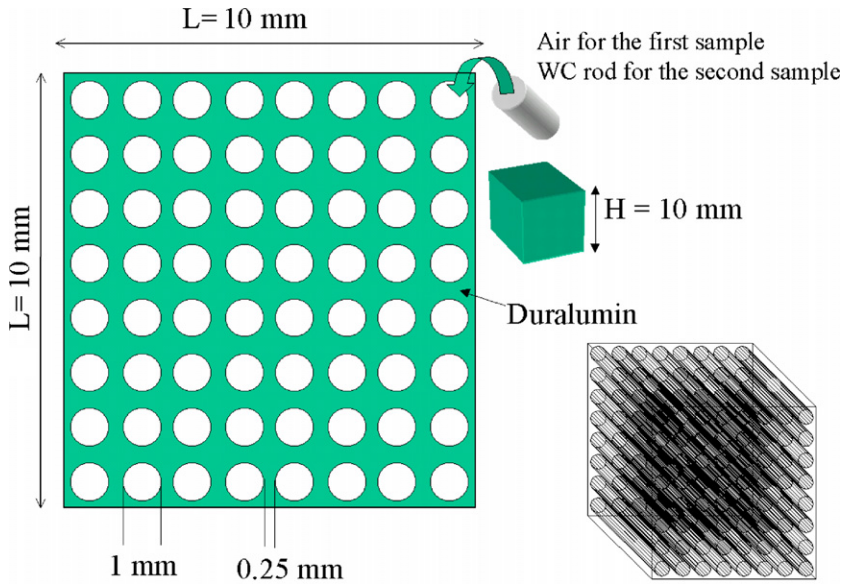


Fig. 3. Schematic representation of the samples.

Number of holes: 64
Holes size: 1 mm
Volume fraction of air: 50.26%
Matrix: Duralumin
Duralumin density (measured): 2740 kg m^{-3}
Sample density (measured): 1377 kg m^{-3}

– Duralumin/WC sample
Size: 1 cm × 1 cm × 1 cm
Number of holes: 64
Holes size: 1 mm
Volume fraction of WC: 50.26%
Matrix: Duralumin
Duralumin density (measured): 2740 kg m^{-3}
Holes filled with: tungsten carbide (WC) rods
WC density (measured): 14,308 kg m^{-3}
Sample density (measured): 8569 kg m^{-3}

5. Results

5.1. Details concerning homogenisation implementation with finite elements

For our samples which are cubes with cylindrical fibres, the REV used is presented in 2D in Fig. 1 and in 3D in Fig. 9. For the simple case where no debonding between matrix and fibres exists, the layer presented in Fig. 9 is suppressed. The calculation code used is CASTEM developed by the CEA in France. In our meshes we have used eight nods cubes to obtain a better convergence of our results. Convergence tests have been performed as a function of elements on a side of a REV. One needs at least 16 elements on a side of the REV to obtain accurate values of the elastic moduli (see Fig. 4). So, all the results presented in the next part have been made in this configuration: eight nods cubes and 16 elements on one side of the REV. In this case the calculation time is less than 1 min using a standard personal computer.

5.2. Remark concerning $V(z)$ measurements

As it is clear that the whole composites are not isotropic because of fibres, it would be totally wrong to perform $V(z)$ on the whole structure. So, we performed $V(z)$ in each phase of the composites. This means in a fibre or in the Duralumin matrix. Because on the small zone analysed by $V(z)$ (less than 1 mm using an operating frequency of 140 MHz) we are sure to remain in a fibre or in the matrix which are isotropic regarding the grains size (less than 10 μm) compared to the zone analysed (between 500 μm and 1 mm).

5.3. Duralumin/Air sample

Using acoustic microscopy, and under the assumption ($\nu \cong 0.3$) the elastic modulus of the Duralumin matrix has been evaluated. We have found: 70 ± 5 GPa. Such value is in good agreement with the literature [8]. Then, the macroscopic elastic constants have been calculated using the homogenisation method and the finite element code CAST3M (see Table 1). Because of the error on $E_{\text{Duralumin}}$, the results are given with an accuracy of 5%.

If these values (min, max and mean) are introduced in the vibration calculation program we can predict the lowest, highest and mean natural frequencies. Then, we can adjust the effective moduli to fit as accurate as possible the experimental curve. Using the two possible modes of excitation of the cube (parallel and perpendicular), the best adjustment leads to the values given in Table 1.

If these values are compared to these obtained directly from the homogenisation procedure, we can conclude

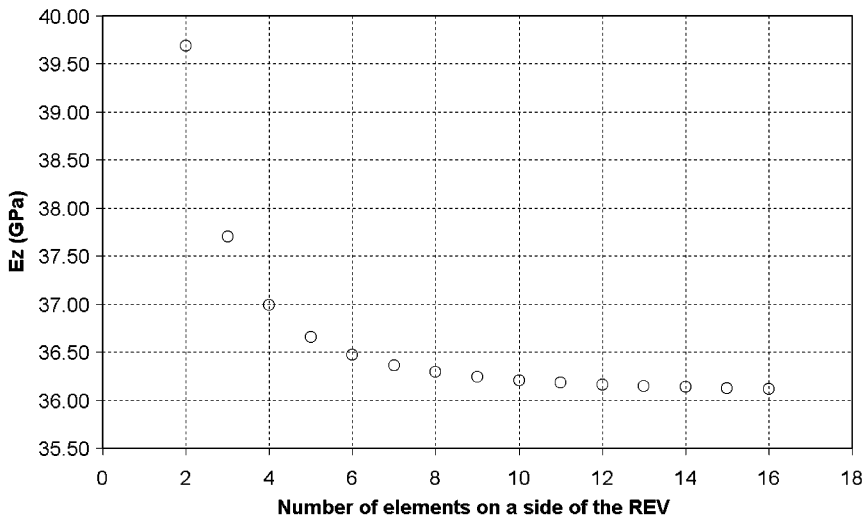


Fig. 4. Convergence test for the effective Young modulus in z direction (Duralumin/Air sample).

Table 1
Comparison between predicted and measured elastic constants for the Air/Duralumin sample

	Homogenisation	Experimental
E_x, E_y (GPa)	22.7	22.9
E_z(GPa)	36.1	37.7
G_{xy}(GPa)	2.4	2.39
G_{xz}, G_{yz} (GPa)	9	8.9
Nu_{xy}, Nu_{xz}	0.122	0.122
Nu_{yz}	0.188	0.188

$E_{\text{piezo}} = 96$ GPa and $\rho_{\text{piezo}} = 7700$ kg m^{-3}.

that the homogenisation technique gives very accurate results.

An experimental curve with an adjustment of the first three peaks in the case of perpendicular excitation is presented in Fig. 5.

5.4. Duralumin/WC sample

On this sample a more detailed acoustic characterisation has been performed. First, acoustic signatures have been performed in the matrix and in the fibres leading to $E_{\text{WC}} = 580 \pm 10$ GPa.

In Figs. 6 and 7 one can see 140 MHz acoustical pictures and typical acoustic signatures acquired in each phase. On the acoustical pictures, it seems that the contact between the matrix and the fibres is not perfect. Indeed, voids between some fibres and the matrix appear (for example see the bottom left hand corner fibre). So, in a second step, we have observed the in depth contact thanks to sub surface acoustic pictures. Here, the acoustic rays are focused under the surface. The result is presented in Fig. 8 for various lengths of defocusing. Vertically one can observe interference phenomena on fibres created by the fibres curved surface. But horizontally all the contrasts are created by the nonhomogeneous contact between the fibres and the matrix. We can think that air is present between the fibres and the matrix.

From homogenisation, the macroscopic moduli (E and G), evaluated assuming a perfect contact between fibres and matrix, are (accuracy 2%): $E_x = E_y = 182$ GPa, $E_z = 326$ GPa, $G_{xy} = 51$ GPa, $G_{xz} = G_{yz} = 62$ GPa, $Nu_{xy} = Nu_{xz} = 0.305$, $Nu_{yz} = 0.153$. One can notice that these effective moduli are between the upper and lower limits of Voigt (parallel model) and Reuss (serial model) given by

$$\begin{cases} E_{\max} = E_{\text{Voigt}} = \alpha_1 E1 + \alpha_2 E2 = 326 \text{ GPa}, \\ E_{\min} = E_{\text{Reuss}} = \frac{1}{\frac{\alpha_1}{E_1} + \frac{\alpha_2}{E_2}} = 125 \text{ GPa}, \end{cases} \tag{17}$$

α_i being the volume fraction of each phase ($i = 1$ or 2).

Furthermore, in the z direction we obtain exactly the Voigt estimate. Such a result is totally coherent because in this direction the two phases are parallel.

Then, the frequencies of vibration (± 2 kHz) estimated for the first three peaks are 123 kHz, 188 kHz, 216 kHz for a perpendicular excitation for example. Experimentally the frequencies measured are largely inferior: 90, 142, 200 kHz. Using these values and the spectrum obtained for a parallel excitation, the effective moduli have been estimated: $E_x = E_y = 83 \pm 2$ GPa, $E_z = 300 \pm 2$ GPa. So, a large discrepancy is observed between the predicted and the measured elastic moduli (see Table 2).

The problem cannot come from the calculation codes. First, they have been check many times and concerning homogenisation, if calculations are made on a whole structure created by REV replications, the macroscopic behaviour agrees with the results obtained by periodical homogenisation. Secondly, the results have been very good for the first composite.

As a conclusion, the discrepancies observed are due to the samples manufacturing. Such an element is discussed in the last part.

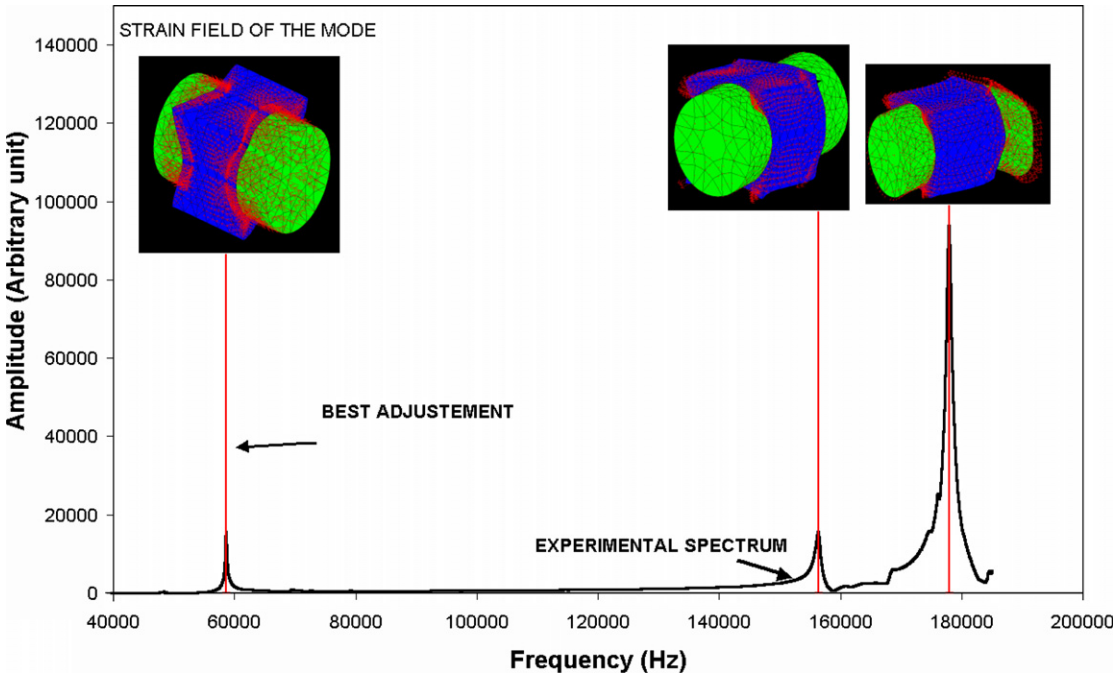


Fig. 5. RUS on Duralumin/air composite for perpendicular excitation.

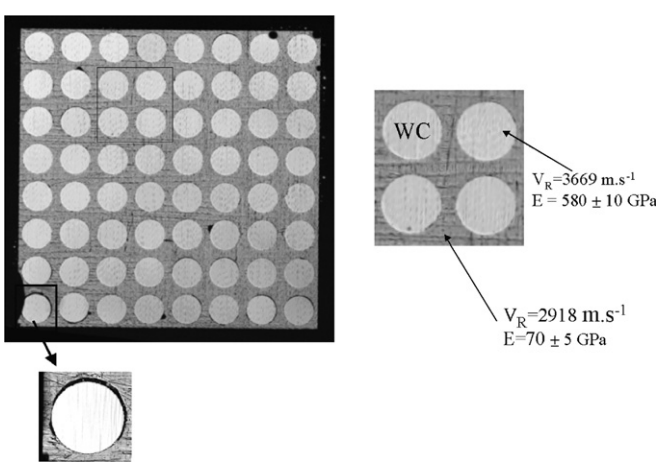


Fig. 6. One hundred and forty megahertz analysis of the composite.

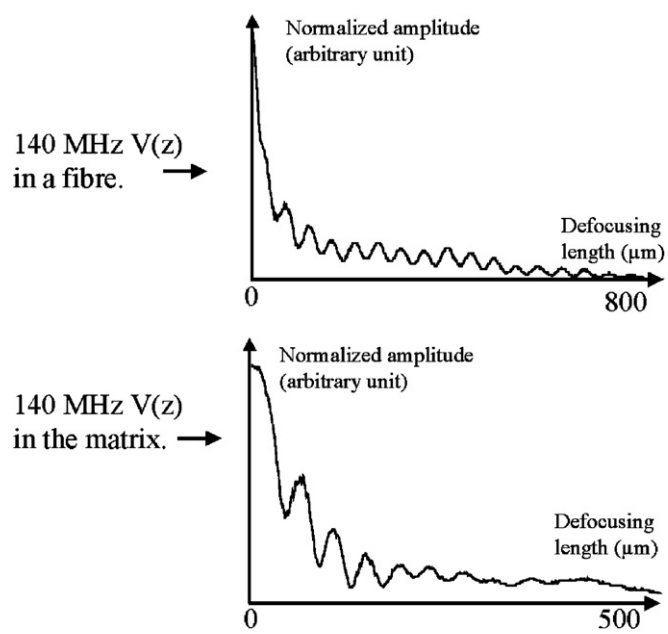


Fig. 7. Examples of $V(z)$ acquired in fibres and matrix.

Remark. At the moment, the adjustments are performed manually. This is quite easy for the first peak because it is essentially a function of the Young modulus. On the contrary, performing an accurate fitting of the other peaks is more difficult because their positions are functions of both shear and Young moduli. That is the reason why for the WC/Duralumin sample we have only focused our attention on the Young modulus. In a near future we plan to write software to adjust automatically all the peaks.

5.5. Discussion: role of the Duralumin/WC interface

These results which could first be surprising reveal the presence of air between the Duralumin and the tungsten carbide. This phenomena has already been observed by Rokhlin et al. [17]. We have already underline this fact when the in depth acoustic analysis has been performed. Indeed if the WC rods are surrounded with a thin layer of air, the strain propagation is very affected in x and y directions. On the contrary, in z direction, the strain propagation is largely ensured by the fibres and the matrix. It is very difficult to evaluate the volume fraction of air. Indeed, in reality the WC rods are not totally surrounded with a thin layer of air and the fibres/matrix debonding is not

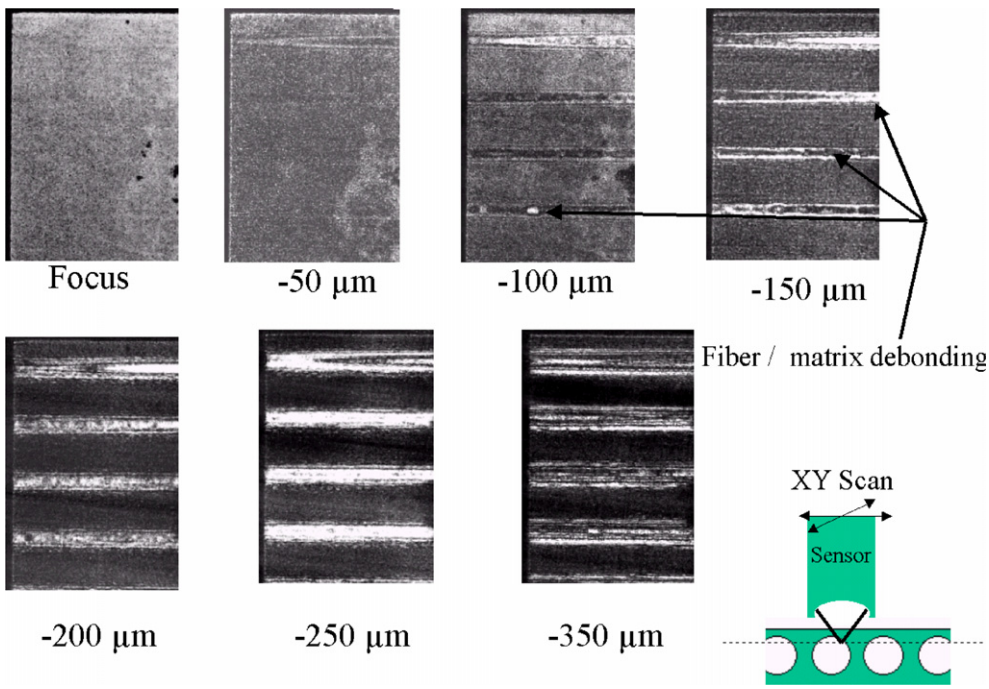


Fig. 8. In depth visualisation of fibre/matrix debonding.

Table 2
Comparison between predicted and measured elastic constants for the WC/ Duralumin sample

	$E_{predicted}$ (Homogenisation), GPa	$E_{measured}$, GPa	$\frac{\lvert E_{predicted} - E_{measured} \rvert}{E_{predicted}}$, %
X or Y direction	182	83	54
Z direction	326	300	8

$E_{piezo} = 96$ GPa and $\rho_{piezo} = 7700$ kg m^{-3}.

total. Hence, the simulation of the effect on the natural frequencies is not possible.

But, in order to obtain a rough evaluation of the effect we can replace the real partial debonding by a thin layer surrounding the fibres and having a small elastic modulus (see Fig. 9).

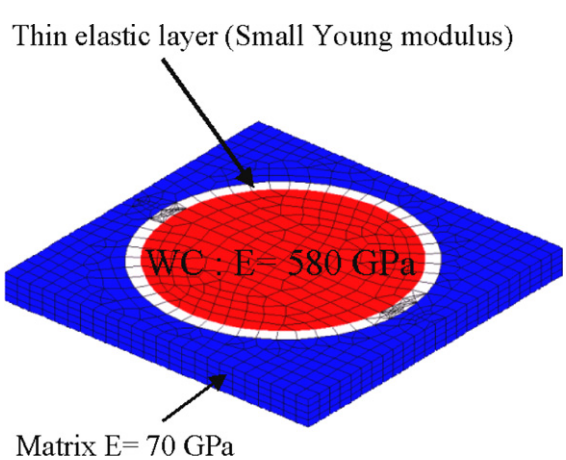


Fig. 9. REV used in debonding case.

The variations of the macroscopic elastic moduli (calculated by homogenisation) as a function of the Young modulus and the thickness of the layer are presented in Fig. 10. First, the presence of the layer does not affect a lot the E_z modulus, as observed experimentally. Secondly, E_z is essentially affected by the layer thickness d. An adjustment of the calculated points gives

$$E_Z = -1.1207d + 325.63. \tag{18}$$

Using this result, it is now very easy to adjust our data. Indeed as experimentally we have found $E_z = 300$ GPa, this leads (using (16)) to $d = 23$ μm. With such a thickness, one has to take $E_{layer} = 5.5$ GPa to obtain $E_x = E_y = 83$ GPa.

Regarding the literature [18–20], we have seen that finite element calculations are not very used in order to study the interfacial states. Many authors prefer analytical models which are not sensitive to meshes. Furthermore it seems that calculation are less heavy and memory consuming. In Refs. [18–20] it appears that generally the mechanical properties of interface are not isotropic showing that our estimation is certainly too rough and simple. An interesting way of investigation could be to compare our FEM

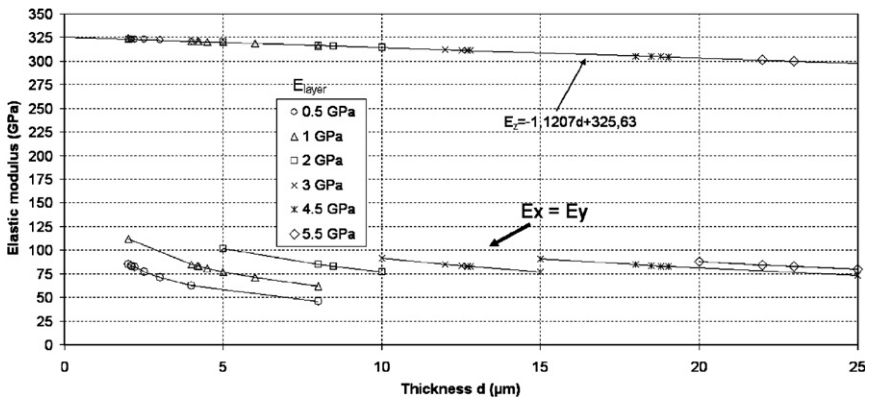


Fig. 10. Young moduli of the composite versus thickness and Young modulus of the layer.

approach and analytical models. This work is planed in the future.

6. Conclusion

In this paper, we have demonstrated that homogenisation techniques are very accurate when a good description of the composite is possible. In this case, the effective elastic constants calculated are in very good agreement with the experiments. But when the sample has got special characteristics such as partial debonding between the different phases, the homogenisation methods are not exact if we assume a perfect contact between phases. Such elements are very important because for CER–CER in particular, it is not sure that the sintering creates a perfect link between the phases.

References

[1] N. Chauvin, J.C. Garnier, J.L. Seran, Ph. Martin, Ph. Brossard, Requirements for fuels and structural materials for gas cooled fast reactor (GFR), preliminary design. Global 2003, in: International Conference on Nuclear Technology, New Orleans, Louisiana, November 2003, pp. 16–20.

[2] L. Buffe, S. Dubois, J.M. Gatt, S. Valin, Advanced plutonium CERMET fuels: processes of elaboration and thermo-mechanical modeling, Global 2003, in: International Conference on Nuclear Technology, New Orleans, Louisiana, November 2003, pp. 16–20.

[3] J.D. Eshelby, The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems, Proceedings of the Royal Society of London Series A (1957) 376–396.

[4] G. Dvorak, Y. Benvetiste, On transformation strains and uniform field in multiphase elastic media, Proceedings of the Royal Society of London Series A (1992) 291–310.

[5] M. Bornert, T. Bretheau, P. Gilormini, Homogénéisation en mécanique des matériaux 1: matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques. (Traité MIM, série alliages métalliques), Hermès Science (2001).

[6] D. François, A. Pineau, A. Zaoui, Comportement mécanique des matériaux, Élasticité et plasticité, Hermes Paris ed., ISSN 0986-4873, 1995, p. 74.

[7] JM. Gatt, Y. Monerie, D. Laux, D. Baron, Elastic behavior of porous ceramics: application to nuclear fuel materials, Journal of Nuclear Materials 336 (2005) 145–155.

[8] A. Briggs, Acoustic Microscopy, Clarendon, Oxford, 1992.

[9] I.A. Viktorov, Rayleigh and Lamb Waves, Plenum, New York, 1967.

[10] D. Laux, G. Despaux, D. Baron, Application des méthodes microacoustiques à la caractérisation des propriétés locales du combustible irradié, Matériaux 2002, Tours (2002).

[11] R. Truell, C. Elbaum, B. Chick, Ultrasonic Methods in Solid State Physics, Academic Press, New York and London, 1969.

[12] R.G. Leisure, FA. Willis, Resonant ultrasound spectroscopy, Journal of Physics: Condensed Matter 9 (1997) 6001–6029.

[13] L. Ostrovsky, Application of three-dimensional resonant acoustic spectroscopy method to rock and building materials, Journal of the Acoustical Society of America 110 (4) (2001).

[14] J. Plesek et al., Using finite element method for the determination of elastic moduli by resonant ultrasound spectroscopy, Journal of the Acoustical Society of America 116 (1) (2001).

[15] W.P. Mason, Electromechanical Transducers and Waves Filters, Van Nostrand, New York, 1948.

[16] Wilcox et al., Development of a computer model for an ultrasonic polymer film transducer system, NDT&E International 31 (1) (1998) 51–64.

[17] S.I. Rokhlin, W. Huang, Y.C. Chu, Ultrasonic scattering and velocity methods for characterization of fiber-matrix interphases, Ultrasonics 33 (5) (1995).

[18] Y.C. Chu, S.I. Rokhlin, Determination of fiber-matrix interphase moduli from experimental moduli of composites with multi-layered fibers, Mechanics of Materials 21 (3) (1995) 191–215.

[19] Y.C. Chu, S.I. Rokhlin, Effective elastic moduli of fiber-matrix interphases in high-temperature composites, Metallurgical Transactions A 27A (1996) 165–182.

[20] W. Huang, S.I. Rokhlin, Generalized self consistent model for composites with functionally graded and multilayered interphases. Transfer matrix approach, Mechanics of Materials 22 (1996) 219–247.

Author's personal copy

ELSEVIER

J. Non-Newtonian Fluid Mech. 153 (2008) 46–52

Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics

www.elsevier.com/locate/jnnfm

Large frequency bands viscoelastic properties of honey

J. Gasparoux, D. Laux, J.Y. Ferrandis, J. Attal, Philippe Tordjeman *

Groupe Micro Rheo Acoustique, IES, UMR CNRS 5214, Université Montpellier 2 cc082, Place E Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

Received 23 May 2007; received in revised form 26 November 2007; accepted 27 November 2007

Abstract

Honey is a viscoelastic material which presents a crystallization phase transition at low temperatures. This phase transition limits the studies of dynamic behavior at high frequencies from the classical rheometry using time–temperature superposition (TTS). In order to characterize the viscoelastic properties of honey at high frequencies, we have developed a multiple ultrasonic reflection device (MUR). The viscoelastic properties of honey were measured by MUR and classical rheometry at high and low frequencies, respectively, between 13.1 and 31.3 °C. Matching both results, we built the master curve over a frequency range covering nine decades, from which we determined the main rheological parameters of honey. Finally, from an inverse approach, we extracted from this master curve, the acoustical parameters for frequencies inaccessible by the ultrasonic methods.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Honey; Multiple ultrasonic reflection; Viscoelastic properties

1. Introduction

Honey is a sweet, viscous yellowish liquid prepared by bees mainly from nectar plants, collected and then stored for later use as food [1]. Shear modulus and viscosity, which belong to the important physical parameters of honey, correlate significantly with the other physicochemical and sensory properties of the product [2].

The flow properties of honey can be influenced by different parameters such as the type and amount of different sugars, the amount and size of crystals, moisture content, and temperature [3]. Most of the published papers indicate that honey is a Newtonian fluid however some have been found to be thixotropic [4]. Temperature has a considerable influence on viscosity and its effect is greatest at low temperatures due to crystallization [3,5].

Knowledge of the rheology of honey over a large frequency range is also necessary in its processing, handling and storage [6,7]. However, crystallization limits the possibility to measure the viscoelastic properties by classical rheology over a large frequency range, and specially at low temperatures, using the time–temperature superposition (TTS). This problem is characteristic of materials which present a first-order phase transition. Moreover, the low torque limit of the classical rheometers prevents the characterisation of the viscoelastic properties of honey for temperatures greater than 30–45 °C. The aim of this paper is to show how it is possible to characterize the viscoelastic properties of honey over 9 decades of frequency from classical rheology and ultrasonic reflectometry. This work is based on the development of a multiple ultrasonic reflection (MUR) device, which allows the measurement of very low phase difference angles for soft materials.

Firstly, we recall that ultrasonic transmission experiments generally used to determine dynamic properties of materials at high frequencies are not possible for shear conditions, because of the high shear wave attenuation in fluids at these frequencies. However, one can determine the shear properties of viscoelastic material via measurements of an ultrasonic shear wave that is reflected at normal incidence from a delay line/material interface. Several methods based on a single normal echo reflectometry have been developed to study the rheological behavior of wheat-flour water systems, polydimethylsiloxane polymers, cementitous materials and curing epoxy systems [8–11].

However, it has been shown that the measurements done via the reflection method are less accurate than those done with a transmission configuration [12]. In order to improve the accuracy of the measurements done by reflectometry, one can work with multiple reflections instead of simple one, as it was done by Longin et al. [13] on polydimethylsiloxane polymers.

Using both rheological and ultrasonic methods, one can obtain the master curves of honey traducing the dynamic shear

* Corresponding author.
E-mail address: philippe.tordjeman@univ-montp2.fr (P. Tordjeman).

0377-0257/$ – see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jnnfm.2007.11.007

Author's personal copy

behavior through a large frequency range. These master curves should be built from low-frequency rheological data and high-frequency ultrasonic data, using the TTS principle over a narrow temperature range due to crystallization.

Moreover, using both rheological and ultrasonic theories, and doing the inverse approach, it is possible to determine from the rheological data, the acoustic parameters (velocity and attenuation) for frequencies inaccessible by ultrasonic experiments.

The paper is organized as follows: the characteristics of the honey samples under studies are presented in Section 2. The development of MUR method and the use of rheological data for the inverse approach need to present in details the acoustic theory of the multiple reflectometry. Section 3 describes the acoustic theory and discusses the variation ranges of acoustical parameters which lead to relevant values of viscoelastic properties. Section 4 presents the conditions and devices for both rheological and ultrasonic experiments. At last, the results are shown and discussed in Section 5.

2. Materials

The composition of honey varies depending on the plants, climate, environmental conditions and beekeeper skills [1]. Essentially it consists of a super-saturated solution of sugars in water. Honey contains fructose and glucose (60–85%) as the predominant monosaccharides, melezitose as the main trisaccharide and other low molecular weight oligosaccharides [14].

A liquid acacia honey from France (Miel Carrefour®) was used in this experimental study on dynamic rheological properties. The measured density ρ of the test honey is $1600 \pm 20\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$. Viscosity of honey can be influenced by the presence of air bubbles, for this reason, the honey samples were heated to 50 ° C for 1 h to remove them [5,15,16]. All the analysis was undertaken in the same sample container.

Glass transition temperature, T_g, was determined by differential scanning calorimetry (DSC): the sample was rapidly cooled down to −50 °C, held for 10 min before heating to 50 ° C at $10\,^{\circ}\mathrm{C\,min^{-1}}$. The glass transition temperature T_g of this honey was experimentally estimated at −43.0 ° C (Fig. 1). This is in good agreement with values found in literature [5,6,14], which are between −50 and −30 °C.

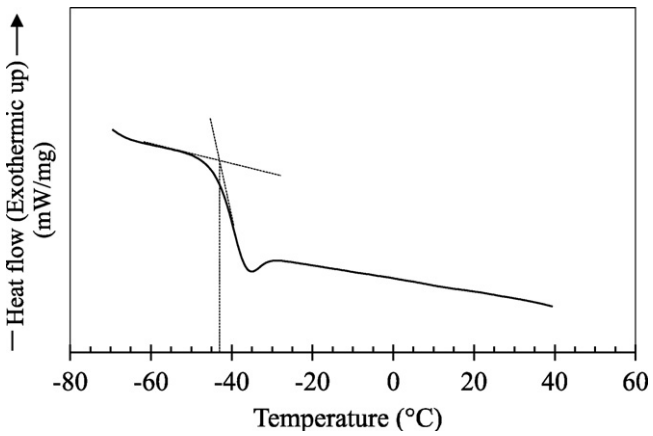


Fig. 1. The glass transition endotherm ($10\,^{\circ}\mathrm{C\,min^{-1}}$) of the honey studied. T_g is estimated at −43.0 °C.

We can note that no endotherm, which could indicate melting of the crystals, was obtained during the heating. This fact is widely discussed by Sopade et al. [5]: generally, crystal growth is dependent on nucleation, and for honey, the orientation of the molecules into the crystal lattice could take weeks, or months [17]. A rapid cooling below the glass transition prior to the onset of nucleation yields a unstable amorphous solid, as low temperatures slow down crystallization.

The small endothermic peak observed on the graph is generally linked to stress relaxations occuring while heating.

3. Ultrasonic theory

According to the literature [18] and to the recent works of Dixon and Lanyon [11] and Voigt [19], the complex reflection coefficient r^* at the interface between the delay line of the ultrasonic transducer and a material (Fig. 3) can be written in terms of their acoustic impedances (Z_{dl} and Z^* respectively). Delay lines are made with non-absorbent material such as fused silica or sapphire. Z_{dl} is so assumed as a real number. That finally leads to the following expression of the reflection coefficient:

$$r^* = \frac{Z^* - Z_{dl}}{Z^* + Z_{dl}}. \tag{1}$$

r^* can also be written as follows:

$$r^* = r_0 \exp(j\varphi). \tag{2}$$

r_0 is the modulus of the reflection coefficient, and is defined as the amplitude ratio of the reflected wave, A, to the incident wave at the delay line/material interface. As the amplitude ratio of the reflected wave, A_{air}, to the incident wave at the delay line/air interface is equal to unity, r_0 can also be defined by

$$r_0 = \frac{A}{A_{air}}. \tag{3}$$

Since the phase difference upon reflection at delay line/air interface is always π [19], the phase φ can be expressed as

$$\varphi = \Delta\theta + \pi, \tag{4}$$

where $\Delta\theta$ is the phase difference between the wave reflected at the silica/honey interface θ and the wave reflected at delay line/air interface θ_{air}:

$$\Delta\theta = \theta - \theta_{air}. \tag{5}$$

This phase difference is related to an apparent temporal shift experimentally measured between the waves reflected at delay line/honey and delay line/air interfaces:

$$\Delta t = -\frac{\Delta\theta}{\omega}. \tag{6}$$

Using Eqs. (1) and (2), we can now write the expressions of the real (Z') and the imaginary (Z'') parts of the acoustic

Author's personal copy

impedance Z^* of the studied material:

$$Z' = \frac{-Z_{dl}(r_0^2 - 1)}{2r_0 \cos\Delta\theta + 1 + r_0^2}, \tag{7}$$

$$Z'' = \frac{-2Z_{dl} r_0 \sin\Delta\theta}{2r_0 \cos\Delta\theta + 1 + r_0^2}. \tag{8}$$

For ultrasonic shear waves, the complex acoustic impedance Z^* is related to the storage (G') and the loss (G'') moduli through the following relation:

$$Z^* = \sqrt{\rho(G' + jG'')}, \tag{9}$$

where ρ is the density of the material studied.

The dynamic shear rheology of the sample can then be determined from the following relations:

$$G' = \frac{Z'^2 - Z''^2}{\rho}, \tag{10}$$

$$G'' = \frac{2Z'Z''}{\rho}, \tag{11}$$

so, in terms of measurable parameters:

$$G' = \frac{Z_{dl}^2}{\rho} \frac{(r_0^2 - 1)^2 - 4r_0^2 \sin^2\Delta\theta}{(2r_0 \cos\Delta\theta + 1 + r_0^2)^2}, \tag{12}$$

$$G'' = -\frac{4Z_{dl}^2}{\rho} \frac{(r_0^2 - 1)4r_0 \sin\Delta\theta}{(2r_0 \cos\Delta\theta + 1 + r_0^2)^2}. \tag{13}$$

Moreover, the storage and loss moduli are directly related to the velocity (V_T) and attenuation (α_T) of shear waves in the test material by the following relations [13]:

$$G' = \rho V_T^2 \frac{1 - (\alpha_T V_T/\omega)^2}{(1 + (\alpha_T V_T/\omega)^2)^2}, \tag{14}$$

$$G'' = \rho V_T^2 \frac{(2\alpha_T V_T/\omega)}{(1 + (\alpha_T V_T/\omega)^2)^2}. \tag{15}$$

We recall that the wave length λ can be deduced from the shear velocity:

$$\lambda = \frac{2\pi V_T}{\omega}, \tag{16}$$

and the penetration depth from the attenuation:

$$d_p = \frac{1}{\alpha_T}. \tag{17}$$

To complete this theoretical study, we have to determine the variation ranges of acoustical parameters ($\Delta\theta$, r_0) which lead to relevant values of viscoelastic properties.

Considering $-\pi \le \Delta\theta \le 0$ and $0 \le r_0 \le 1$, the couple r_0 and $\Delta\theta$ have to be such that the storage and loss moduli are positive or equal to zero. That is always true for the loss modulus G'', and as regards G', this condition yields [11]:

$$r_0 \le \sin\Delta\theta + \sqrt{\sin^2\Delta\theta + 1}, \tag{18}$$

with the particular case corresponding to a purely viscous liquid ($G' = 0$):

$$r_0 = \sin\Delta\theta + \sqrt{\sin^2\Delta\theta + 1}. \tag{19}$$

For the conditions where $G' = G''$, one can note that

$$r_0 = \sin\Delta\theta + \sqrt{2}\sin\Delta\theta + \sqrt{3\sin^2\Delta\theta + 1 + 2\sqrt{2}\sin^2\Delta\theta}. \tag{20}$$

Then, we can distinguish two cases:

$$G' > G'' \quad \text{for } r_0 < \sin\Delta\theta + \sqrt{2}\sin\Delta\theta + \sqrt{3\sin^2\Delta\theta + 1 + 2\sqrt{2}\sin^2\Delta\theta};$$

$$G' < G'' \quad \text{for } r_0 > \sin\Delta\theta + \sqrt{2}\sin\Delta\theta + \sqrt{3\sin^2\Delta\theta + 1 + 2\sqrt{2}\sin^2\Delta\theta}.$$

Finally, Eqs. (7) and (8) show that, for the particular case where the material impedance modulus $|Z|$ is equal to the delay line impedance Z_{dl}, $\Delta\theta = -\pi/2$, and thus: for $-\pi < \Delta\theta < -\pi/2$; $|Z| > Z_{dl}$;for $-\pi/2 < \Delta\theta < 0$; $|Z| < Z_{dl}$.

In most cases, the material tested presents an acoustic impedance modulus less than the acoustic impedance of the delay line, and so $-\pi/2 < \Delta\theta < 0$.

Fig. 2 summerizes the whole results. This illustration is valid whatever the frequency is. The temporal sensitivity is given by the sampling characteristics of the oscilloscope.

If we consider the multiple reflections at the interface delay line/material, from the n th echo, one can define the modulus r_0 as follows:

$$r_0 = \left(\frac{A_{h,n}}{A_{\text{air},n}}\right)^{1/n}, \tag{21}$$

and the phase difference $\Delta\theta$, as

$$\Delta\theta = -\frac{\omega\Delta t_n}{n}. \tag{22}$$

4. Experiments

4.1. Multiple ultrasonic reflections setup

The ultrasonic reflectometer (MUR) used to measure the shear reflectance of the samples is illustrated in Fig. 3. Shear waves were generated and received by a 10 MHz piezoelectric shear transducer (Panametrics) with a 7 μs silica delay line. The signals were generated using a pulser/receiver (Panametrics Sofranel 5800) and digitized by an oscilloscope (Tektronix TDS 3032). The signals were recorded in a computer using a standard GPIB interface. The general sensitivity of the whole device is 2 ns.

To check if pure transverse modes were not converted in longitudinal ones because of diffraction, we verify that no change was observed after immerging the accessible plane face of the sensors in water. Moreover, indicernible interference has been noticed in the region of echoes investigated.

Author's personal copy

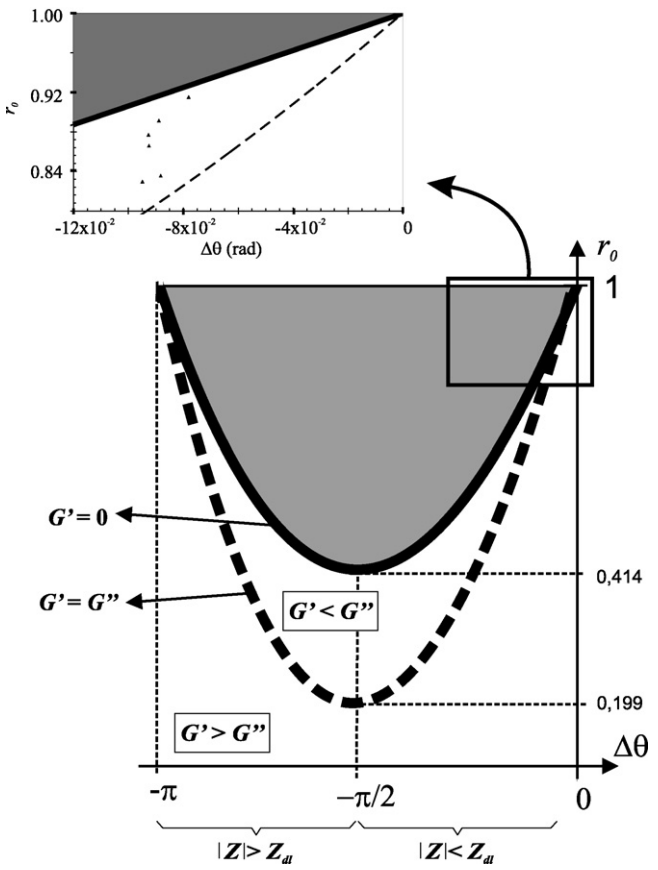


Fig. 2. Simulation of the r_0 vs. $\Delta\theta$ according to Eqs. (12) and (13). The shaded area corresponds to the impossible couples of variables (r_0, $\Delta\theta$) which would yield negative storage shear modulus. The thick line is the limit of the validity domain for which $G' = 0$ (Eq. (19)). Then, we distinguish two possible cases: $G' < G''$ and $G' > G''$; with the particular case, between both (dashed line), where $G' = G''$ (Eq. (20)). A zoom of the upper right part of this graph is given, in order to show the experimental points obtained for the honey studied.

Before each test, the interface was cleaned with ethanol. The reference signal was then recorded, and the interface was loaded with the honey. We found that the signal after loading was stable and reproducible after 15 min. As example, Fig. 4 shows the form of the echoes recorded for the measurements.

For each set of measurements, nine echoes were recorded. The amplitude ratio r_0 and the phase difference $\Delta\theta$ were respectively derived from the slope of $\ln(A_{h,n}/A_{\mathrm{air},n})$ and the slope of $\omega\Delta t_n$ (Fig. 5) as a function of the number of echoes n. The MUR experiments were done in a thermostated oven between 20.0 and 31.3 ± 0.2 °C.

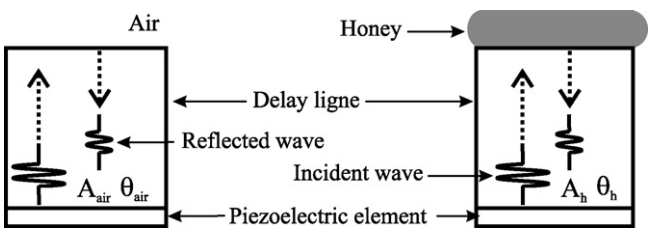


Fig. 3. Illustration of the ultrasonic spectrometer used to measure the dynamic shear properties of the honey samples.

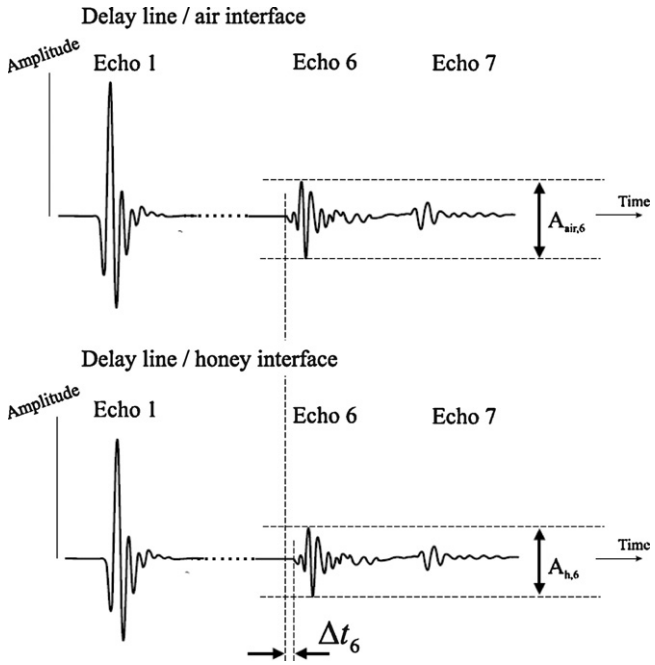


Fig. 4. Echoes 1, 6 and 7 with the two configurations (air and honey). On these graphs, the echoes 6 and 7 were magnified up to 6. The amplitude ratio for the 6th echo is given by $r_0 = (A_{h,n}/A_{\mathrm{air},n})^{1/n}$ for $n = 6$ and the temporal shift is given by Δt_6.

4.2. Rheometrical measurements

The dynamic rheological properties of honey samples at low frequencies were measured with a TA AR2000 rheometer (TA Instruments Inc.), using a parallel plate system (40 mm diameter) at a gap of 1 mm. Temperature was regulated by a controlled Peltier system with an accuracy of ±0.2 °C. The rheometer has a transducer of 200 mN m allowing measurements of moduli above 0.2 Pa.

Flow behavior measurements were performed by measuring the steady-state shear viscosity (η) over a maximal range of shear rates of 10^{-3} to 10^3 s^{-1} at temperatures from 0 to 30 ° C (at 5 ° C intervals).

Dynamic rheological data were obtained from frequency sweeps over the range of 10^{-3} to 10^2 Hz. Prior to the frequency

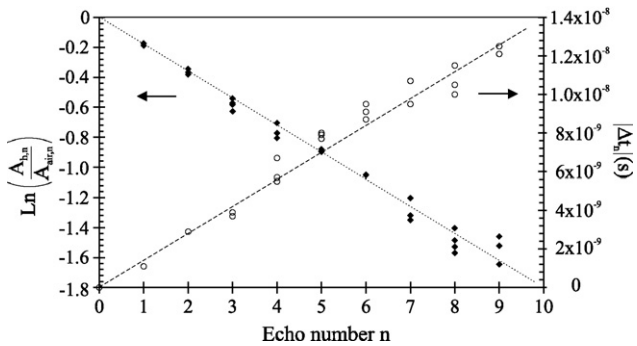


Fig. 5. Example of experimental points obtained when studying the modulus and the phase of the coefficient reflection vs. the echo number n at 10 MHz at 20.0 °C. r_0 is given by the slope of the modulus curve (Eq. (21)) and Δt is given by the slope of the temporal shift curve (Eq. (22)).

Author's personal copy

sweep test, a strain sweep test was conducted to obtain the linear viscoelastic region at all the temperatures, a 10% strain was found to lie within the linear viscoelastic region, and was used for the dynamic test. The tests were done at 13.1, 20.0, 25.2, 26.7, 28.7, and 31.3 °C. TA rheometer Data Analysis software was used to obtain the experimental data and to calculate storage shear modulus (G') and loss shear modulus (G'').

Each measurement was taken after a 10-min rest after loading to wait for thermal equilibrium. The rheometrical measurements were conducted three times, showing that the measurements were reproducible.

Temperature effects on steady-state shear viscosity of honey were analysed using this Arrhenius relationship [20]:

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{E_\infty}{RT}, \tag{23}$$

where E_∞ is the activation energy for flow (J/g mol).

In order to apply the TTS principle, frequency sweeps were carried out at various constant temperatures, and then data on logarithmic scales were superimposed by simple horizontal shifting in order to obtain a single master curve. The temperature dependence of $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ can be calculated in terms of the shift factors a_T, which are obtained experimentally from the master curve building. Vertical shift, taken into account by the thermal density ratio is not performed, as it is negligeable.

5. Results and discussion

The storage and loss moduli were calculated at 10 MHz with the MUR method, from the amplitude ratio r_0, the phase shift $\Delta\theta$ and the density ρ of the honey sample, at different temperatures, using Eqs. (12) and (13). The values obtained are presented in Fig. 6. It can be seen that the values of G' and G'' drop markly when the temperature increases, and are in good agreement with the ones obtained by Kulmyrzaev and McClements [7]. These values were also placed on the theoretical Fig. 2.

Fig. 7 shows the changes in G' and G'' values of honey samples at different temperatures (13.1–31.3 °C), for low frequencies (between 1 and 100 Hz). As in acoustical results, G' and G'' decrease with increasing temperatures. Due to the low torque limit of the rheometer, it is impossible to measure the viscoelastic properties of honey at low frequencies and high temperatures (less than 0.1 Hz, at 31.3 °C).

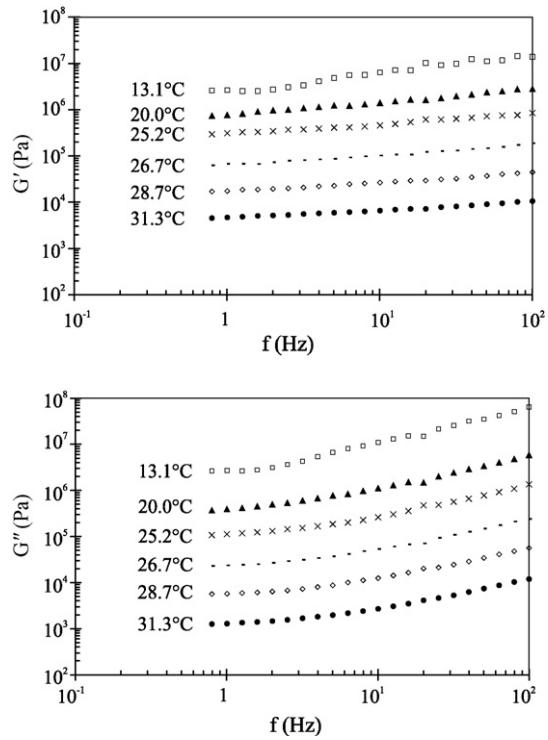


Fig. 7. Rheometrical experiments: frequency dependence of the amplitude of the storage and loss moduli (G' and G'') of honey at different constant temperatures: $G_{31.3\,°C}$, $G_{28.7\,°C} \times 3$, $G_{26.7\,°C} \times 10$, $G_{25.2\,°C} \times 40$, $G_{20.0\,°C} \times 100$, $G_{13.1\,°C} \times 500$.

We measured the steady-state viscosity at different temperatures and for a large shear rate range. The results are presented in Fig. 8. It can be seen that the values of viscosity drop markly when the temperature increases. For all temperatures, we characterized a constant viscosity over all the shear rate range. This result is in agreement with most published works, where honey was reported to have a Newtonian behavior [3,14,21,22]. The temperature dependence of η is adequately described using Arrhenius relationship (23). The activation energy E_∞, obtained from the linear regression $\log \eta = f(1/T)$ is equal to 119 kJ mol^{-1}. Similar values were observed in literature

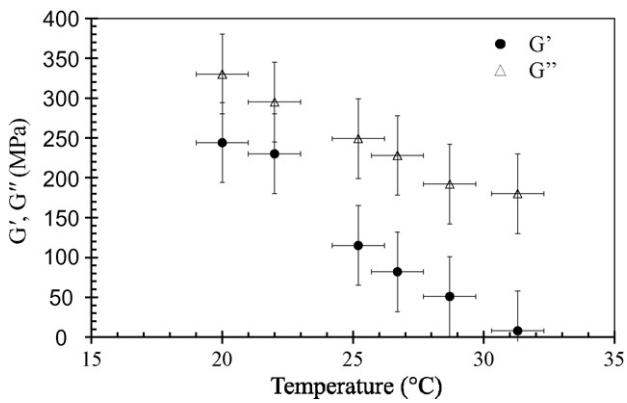


Fig. 6. Acoustical experiments: storage modulus (G') and loss modulus (G'') as a function of temperature at 10 MHz.

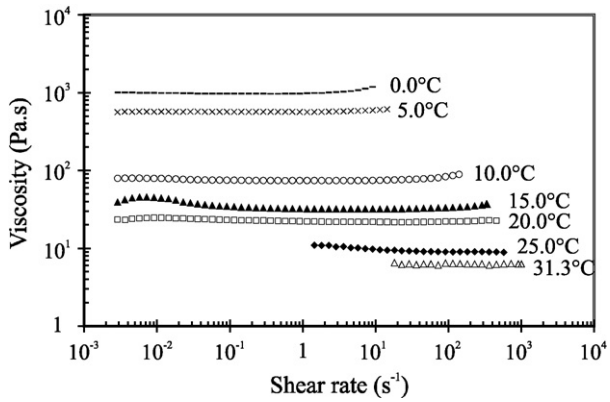


Fig. 8. Steady-state viscosity of honey versus shear rate for different temperatures.

Author's personal copy

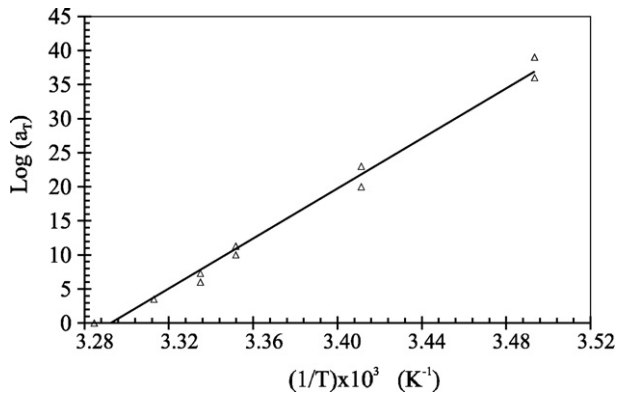


Fig. 9. Temperature dependence of the experimental shift factors a_T obtained from the master curve building.

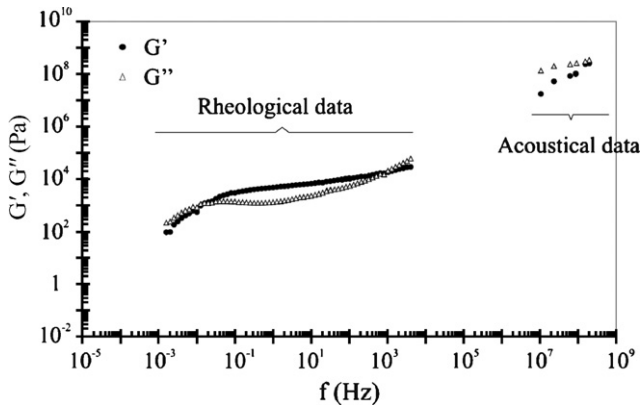


Fig. 10. Master curves of storage modulus (G') and loss modulus (G'') as a function of frequency (f) for a reference temperature of 31.3 °C.

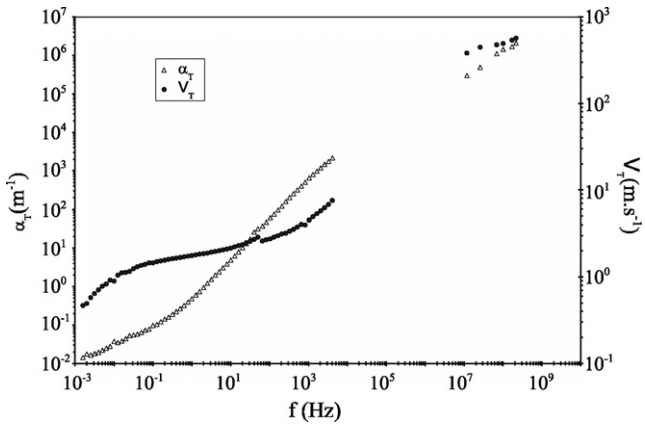


Fig. 11. Shear wave velocity and attenuation calculated from the G' and G'' values displayed in Fig. 10, using Eqs. (14) and (15).

[5,6,15,16,23](the pre-exponential factor in the Arrhenius Eq. (23) is 1.7×10^{-20} Pa s). Finally, to conclude on the steady-state experiments, the results suggest that the dynamic behavior of honey at very low frequencies is Newtonian and the dynamic moduli would scale as $G'(\omega) \propto \omega^2$ and $G''(\omega) \propto \omega$.

Using both rheometrical and ultrasonic data, we built the master curves of G' and G'' at the reference temperature 31.3 °C. The temperature dependence of the experimental shift factors a_T is Arrhenian (Fig. 9). The master curve is obtained from the beginning of the terminal zone to the beginning of the glass transition zone. The rheometrical data provide the viscoelastic properties of the rubbery plateau and the beginning of the terminal zone; the ultrasonic data provide the beginning of the glass transition zone. Unfortunetly, it was not possible to obtain data in the Rouse zone, for frequencies ranging from 10^4 to 10^7 Hz, for two main reasons: it was impossible to characterize the viscoelastic properties at high frequencies, from rheometrical experiments at low temperatures due to the crystallization of honey; from acoustical experiments, it was impossible to heat the MUR device (sensor and honey) to prevent damage of the piezoelectric sensor, and it is very difficult to design high quality shear transducer in this frequency range.

Concerning the very low-frequency zone (called terminal zone, $< 10^{-3}$ Hz), the sensitivity of the torque transducer only allows to measure the viscoelastic properties at the beginning of the terminal zone. For very high frequencies ($> 10^9$ Hz), it can be shown that the $\Delta\theta$ to measure is very small, compared to the sensitivity of the MUR device (2 ns), consequently, it is impossible to use transducer over 10 MHz. Moreover, it is not possible to freeze the MUR device under 0 °C, due to the difference in thermal dilatations of the piezoelectric element, the glue, and the delay line, which could damage the transducer.

The rubbery plateau region points out that honey presents reversible loose network, thermorheologically simple, which gives the illusion of an entanglement network. Hence, honey appears as a complex structured fluid : one may advance that hydrogen-bonded structures are responsible for the existence of the plateau. As mentioned in the literature [20], the Cox–Merz rule is usually not reliable for complex structured fluids. We verify that the Cox–Merz rule does not hold for honey.

The master curves at the reference temperature (31.3 °C) is also characterized by two main relaxation times: the terminal and glass transition ones which are around 26 s and 5×10^{-10} s, respectively.

From these master curves (Fig. 10) and using Eqs. (14) and (15), we calculate the velocity (V_T) and shear attenuation (α_T) of shear acoustic waves in honey, through all the frequency range studied (Fig. 11). We can note that the increasing of the shear velocity with frequency slows down around f = 1.5 Hz, which is the frequency at which G' corresponds to the rubbery plateau modulus.

From the wave velocity and attenuation curves, we calculated the wave length (λ) and the penetration depth (d_p) of the shear waves in honey using Eqs. (16) and (17). For low frequencies ($< 10^4$ Hz), the wave length is such that $\lambda \ll 2\pi d_p$ and d_p is greater than 1 mm. For ultrasonic frequencies (between 10^7 and 10^9 Hz), the wave length is such that $\lambda < 2\pi d_p$ and d_p is less than 3×10^{-6} mm, traducing the very high attenuation of shear waves in honey.

6. Conclusion

Knowledge of the viscoelastic properties from the terminal zone to the glass transition zone is a frequent objective as far as

Author's personal copy

complex materials are concerned. For such materials, the temperature range used to apply the TTS principle is limited by phase transitions, device sensitivity, and transducer sensitivity.

We presented in this paper a multiple ultrasonic reflection method (MUR) allowing to study the shear dynamic properties for high frequencies. This method consists of measuring an ultrasonic shear wave that is reflected at normal incidence from a delay line/material interface. In order to improve the accuracy of the results, we worked with multiple reflections, intensifying the variations at each reflection.

The method was applied on honey, typical material presenting a phase transition. Indeed, honey crytallises for temperature less than about 15 °C, limiting the application range of the TTS principle. The viscoelastic properties of honey were then determined using both classical shear rheometrical measurements (from 10^{-3} to 10^{2} Hz) and MUR measurements (10 MHz). Applying the TTS principle over a small temperature range (from 13.1 to 31.3 °C), we then obtained master curves (G' and G'') covering nine decades.

An inverse approach allowed to determine the acoutical parameters of honey, the velocity and attenuation of the shear waves, for a frequency range inaccessible by ultrasonic methods.

References

[1] J.W. White, Honey, Adv. Food Res. 24 (1978) 287.

[2] D. Anupama, K.K. Bhat, V.K. Sapna, Sensory and physico-chemical properties of commercial samples of honey, Food Res. Int. 36 (2003) 183.

[3] B. Bhandari, B.R. D'Arcy, S. Chow, Rheology of selected Australian honeys, J. Food Eng. 41 (1999) 65.

[4] J.A. Munro, The viscosity and thixotrophy of honey, J. Econ. Entomol. 36 (1943) 769.

[5] P.A. Sopade, P.J. Halley, B. Bhandari, B.R. D'Arcy, C. Doebler, N. Caffin, Application of the Williams–Landel–Ferry model to the viscosity–temperature relationship of Australian honeys, J. Food Eng. 56 (2002) 67.

[6] L. Juszczak, T. Fortuna, Rheology of selected Polish honeys, J. Food Eng. 75 (2006) 43.

[7] A. Kulmyrzaev, D.J. McClements, High frequency dynamic shear rheology of honey, J. Food Eng. 45 (2000) 219.

[8] C. Létang, M. Piau, C. Verdier, L. Lefebvre, Characterization of wheat-flour-water doughs: a new method using ultrasound, Ultrasonics 39 (2001) 133.

[9] R. Rahalkar, J. Lamb, G. Harrison, J. Barlow, W. Hawthorne, J.A. Semlyen, A.M. North, R.A. Pethrick, Viscoelastic studies of reptational motion of linear polydimethylsiloxanes, Faraday Symp. Chem. Soc. 18 (1983) 103.

[10] K.V. Subramaniam, J. Lee, Ultrasonic assessment of early-age changes in the material properties cementitous materials, Mater. Struct. 40 (2007) 301.

[11] S. Dixon, B. Lanyon, Phase change measurement of ultrasonic shear waves on reflection from a curing epoxy system, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 4115.

[12] R.E. Challis, Errors and uncertainties in the ultrasonic pulse-echos reflectometry method measuring acoustic impedance, Meas. Sci. Technol. 9 (1998) 692.

[13] P.Y. Longin, C. Verdier, M. Piau, Dynamic shear rheology of high molecular weight polydimethylsiloxanes: comparison of rheometry and ultrasound, J. Non-Newton. Fluid Mech. 76 (1998) 213.

[14] A. Lazaridou, C.G. Biliaderis, N. Bacandritsos, A.G. Sabatini, Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys, J. Food Eng. 64 (2004) 9.

[15] B. Mossel, B. Bhandari, B.R. D'Arcy, N. Caffin, Use of an Arrhenius model to predict rheological behaviour in some australian honeys, Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie 33 (2000) 545.

[16] B. Yoo, Effect of temperature on dynamic rheology of Korean honeys, J. Food Eng. 65 (2004) 459.

[17] C.E. Lupano, DSC study of honey granulation stored at various temperatures, Food Res. Int. 30 (1997) 683.

[18] P.D. Edmonds, Methods of Experimental Physics: Ultrasonics, vol. 19, Academic Press, 1981, p. 137.

[19] T. Voigt, The application of an ultrasonic shear waves reflection method for nondestructive testing of cement-based materials at eraly ages, PhD Thesis, Universität Leipzig, 2004.

[20] R.G. Larson, The Structure and Rheology of Complex Fluids, Oxford University Press, 1999.

[21] B. Abu-Jdayil, A.A.M. Ghzawi, K.I.M. Al-Malah, S. Zaitoun, Heat effect on rheology if light- and dark-colored honey, J. Food Eng. 51 (2002) 33.

[22] C.C. da Costa, R.G. Pereira, The influence of propolis on the rheological behaviour of pure honey, Food Chem. 76 (2002) 417.

[23] P.A. Sopade, P.J. Halley, B.R. D'Arcy, B. Bhandari, N. Caffin, Dynamic and steay-state rheology of australian honeys at subzero temperatures, J. Food Proc. Eng. 27 (2004) 284.

Author's personal copy

Ultrasonics 50 (2010) 710–715

Contents lists available at ScienceDirect

Ultrasonics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ultras

Enhanced multiple ultrasonic shear reflection method for the determination of high frequency viscoelastic properties

V. Cereser Camara [a], D. Laux [a,*], O. Arnould [b]

[a] Institut d'Electronique du Sud, IES, UMR CNRS 5214, Université Montpellier II, CC 082, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, Cedex 5, France
[b] Laboratoire de Mécanique et de Génie Civil, LMGC, UMR CNRS 5508, Université Montpellier II, CC 048, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, Cedex 5, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 22 June 2009
Received in revised form 11 February 2010
Accepted 11 February 2010
Available online 17 February 2010

Keywords:
Viscoelasticity
Multiple ultrasonic shear wave reflection method
Acoustic impedance
Glycerin
Newtonian behaviour

ABSTRACT

In this work, we propose a study dedicated to the influence of the delay line nature in transverse ultrasonic sensors, dedicated to dynamic high frequency elastic moduli of viscoelastic materials estimation. In literature, these shear ultrasonic rheometers are using delay lines in glass or quartz and normal or oblique incidence of ultrasonic rays. The oblique incidence is used in order to improve the sensitivity of the measurements. We theoretically demonstrate in this work that the use of delay lines in polymers is recommended to improve the sensitivity. Due to modifications, performed on a 10 MHz commercial ultrasonic sensor, we experimentally show on glycerin (which is a Newtonian material) that it is possible to multiply by a factor 10 the sensitivity; compared to delay lines in quartz using a normal incidence of rays. Hence, we overpass the accuracy of the oblique incidence approach with a simpler experimental setup.
© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Measurement of material properties using ultrasound has intensively been studied for decades [1]. This technique has been demonstrated to be very efficient for nondestructive examination. The advantage of this method is the direct coupling between ultrasonic quantities and mechanical properties. So, ultrasonic measurements can be considered as continuation of rheology for high frequencies.

In the low frequency range (Hz–kHz), the viscoelastic properties are usually determined by DMA (Dynamic Mechanical Analysis) or rheology. In the ultrasonic frequency range (kHz–GHz), several experimental techniques (ultrasonic pulse transmission technique, thickness shear mode, Bulk acoustic wave, ultrasonic shear wave reflected method, etc.) based on longitudinal or shear waves already exist [2–10]. However, all these techniques present some limitations. Indeed, to study the properties of soft viscoelastic materials, it is difficult to use the ultrasonic pulse transmission technique because of the extremely high attenuation of shear waves propagation in these materials. Resonant methods transform a measured quantity into a frequency shift of an electrical signal. These devices can be used to characterize the mechanical behaviour of materials bonded on their surface. With such methods, it is necessary to use an algorithm which enables the conversion of the raw data of the impedance into equivalent circuit parameters. Therefore, the dynamic moduli cannot directly been determined with these methods. That is the main drawback of these methods compared to the technique proposed by O'Neil and Mason [11,12]. This latter has been proposed in 1949 in order to compare two types of ultrasonic reflectivity measurements using normal or oblique incident shear waves. The technique uses the complex reflection coefficient (modulus and phase) at an interface between a buffer rod and the material to determine the viscoelastic properties (dynamic moduli, G' and G'') of the material under study. The advantage of the oblique incidence method compared to the normal incidence one is its sensitivity: about 5 times better. Concerning the diffraction effects, the normal incidence wave method requires a shorter buffer rod (around 7 mm) than for the oblique incidence method (around 80 mm) [13]. So, a normal incidence technique seems preferable.

The aim of this work is to demonstrate that using the previously presented ultrasonic shear wave technique in normal incidence and at the cost of some modifications performed on a commercial sensor in order to adapt a delay line in polymer, one can reach a sensitivity at least equal to the one obtained with the same technique in oblique incidence.

The paper is organized as follows: the theoretical backgrounds of ultrasonic shear wave reflection method are presented in Section 2. In particular, we will focus our attention on the influence

* Corresponding author.
E-mail addresses: didier.laux@ies.univ-montp2.fr, laux@lain.univ-montp2.fr (D. Laux).

0041-624X/$ - see front matter © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.ultras.2010.02.007

Author's personal copy

of delay line on the experimental quantities to be measured and which directly affect the sensitivity of the system. Section 3 describes the design of the transducer. Section 4 presents the experimental setup. At last, the results are presented and commented in Section 5. In particular the effect of delay line attenuation is discussed.

2. Theory

2.1. Ultrasonic shear wave reflection theory [1,11,12]

According to the theory of wave reflection, for the normal incidence of shear waves at a boundary between two elastic materials, the reflection coefficient can be defined as:

$$r = \frac{A_{\text{reflected}}}{A_{\text{incident}}} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \tag{1}$$

where r is the wave reflection coefficient in pressure or stress, defined as the amplitude ratio between the reflected and incident waves, which can be obtained directly from experimental measurements. Z_1 and Z_2 are the shear acoustical impedances of the materials. This acoustical impedance is defined as the product (density) × (shear velocity). In the case of pure elastic materials, acoustical impedance and r are real parameters. If the viscoelastic behaviour is considered, the acoustical impedance is also a complex quantity (Eq. (2)). Considering now that the material 1 is elastic and that the material 2 is viscoelastic, reflection coefficient can be generalized in a complex format:

$$Z^* = R + jX \tag{2}$$

$$r^* = r_0 e^{i\Phi} = r_0(\cos\Phi + j\sin\Phi) \tag{3}$$

where ϕ is the phase shift between the incident and the reflected wave, and r_0 is the magnitude or modulus of the reflection coefficient. This means that, when an ultrasonic wave propagating in material 1 is reflected on the interface (1/2), its amplitude decreases and the wave undergoes a phase shift.

The real (R) and imaginary part (X) of the shear impedance of the viscoelastic material, given in Eqs. (4) and (5); can be obtained using Eqs. (2) and (3)

$$R = Z_1 \frac{1 - r_0^2}{1 - 2r_0\cos\Phi + r_0^2} \tag{4}$$

$$X = Z_1 \frac{2r_0\sin\Phi}{1 - 2r_0\cos\Phi + r_0^2} \tag{5}$$

For ultrasonic shear waves, the complex acoustic impedance Z^* is related to the storage (G') and the loss (G'') moduli through the following relationship:

$$Z^* = \sqrt{\rho G^*} = (\rho(G' + jG''))^{1/2}, \tag{6}$$

where ρ is the density of the material studied. Both the storage and loss shear modulus can be expressed as a function of the real and imaginary part of the shear impedance as shown in Eqs (7) and (8).

$$G' = \frac{R^2 - X^2}{\rho} \tag{7}$$

$$G'' = \frac{2RX}{\rho} \tag{8}$$

We can rewrite the storage and loss shear modulus by replacing the Eqs. (4) and (5) in the Eqs. (7) and (8), where ρ is the density of the studied material, ρ_{DL} the density of the delay line and V_{DL} the shear ultrasonic velocity in the delay line.

$$G' = (\rho_{DL}V_{DL})^2 \frac{(r_0^2 - 1)^2 - 4r_0^2\sin^2\Phi}{\rho(2r_0\cos\Phi + 1 + r_0^2)^2} \tag{9}$$

$$G'' = -4(\rho_{DL}V_{DL})^2 \frac{(r_0^2 - 1)4r_0\sin\Phi}{\rho(2r_0\cos\Phi + 1 + r_0^2)^2} \tag{10}$$

Experimentally, an ultrasonic transducer made of a piezoelectric crystal and a delay line in silica or glass for instance, is used. It represents the material 1 in the previous paragraph. The material 2 is constituted by the polymer which is studied. For some polymers the phase shift undergone by the ultrasonic wave is measurable on the first echo reflected on the viscoelastic interface. Hence, the method can be used. We can cite studies of polydimethylsiloxane polymers and curing epoxy systems [14,15].

But, in many cases, the phase shift is so small that no measurement is possible on the first echo. But, as the ultrasonic attenuation is small in the delay line, multiple reflections are possible leading to the existence of many echoes. Using this fact, Gasparoux et al. [16] have proposed a multiple ultrasonic reflection device (MUR). They worked with the multiple reflections instead of a simple one, at the interface between the delay line and the material. Then, the complex reflection coefficient, r^* was calculated with the following relationships, where: A_n is the amplitude of the echo number n, in the case of the interface (delay line/air), B_n, the amplitude for the interface (delay line/material), Δt_n the time shift between these two echoes and f the operating frequency (see Fig. 1).

$$r_o = \left(\frac{B_n}{A_n}\right)^{\frac{1}{n}} \tag{11}$$

$$\Phi = -2\pi f\left(\frac{\Delta t_n}{n}\right) \tag{12}$$

If n echoes are used, the time-lag or phase shift to be measured, is multiplied by a factor n.

All the theory pointed above has considered the impedance of the delay line as a real number. Considering now that the materials 1 and 2 are viscoelastic, and taking into account the attenuation, we can develop a complex impedance theory.

Let Z^* and k^* complex impedance and wave vector respectively in the delay line which is now considered as a damping material. The Eq. (2) can be rewritten as following:

$$Z^* = \rho_{DL} \cdot \frac{\omega}{k^*} \tag{13}$$

$$k^* = \frac{\omega}{v_s} - j.\alpha \tag{14}$$

In these expressions, α is the ultrasonic wave attenuation and ω the radian frequency ($\omega = 2\Pi f$). Then, Z^* can be written as follows:

$$Z^* = R + jX = \rho_{DL}(c + j \cdot b), \tag{15}$$

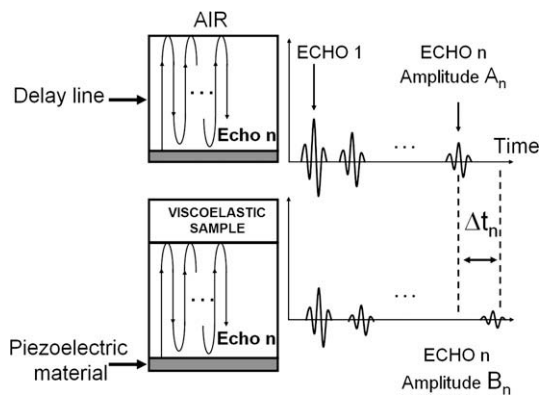


Fig. 1. Schematic representation of the multiple ultrasonic reflection method.

Author's personal copy

where:

$$b = \frac{v_s^2\omega^2}{\omega^2 + v_s^2\alpha^2} \tag{16}$$

and

$$c = \frac{v_s^2\alpha\omega}{\omega^2 + v_s^2\alpha^2} \tag{17}$$

At last, using the Eqs. (7) and (8), G' and G'' can be expressed as:

$$G' = \frac{\rho_{DL}((-c(r_0^2-1)+2br_0\sin\Phi)^2 - (-b(r_0^2-1)-2cr_0\sin\Phi)^2)}{\rho(r_0^2+2r_0\cos\Phi+1)^2} \tag{18}$$

$$G'' = \frac{2\rho_{DL}((-c(r_0^2-1)+2br_0\sin\Phi)(-b(r_0^2-1)-2cr_0\sin\Phi))}{\rho(r_0^2+2r_0\cos\Phi+1)^2} \tag{19}$$

In order to increase again the sensitivity of the system, we chose to use the multiple ultrasonic shear wave principle and realise some changes on the sensor, such as: decrease the thickness of the delay line or changing the material of the delay line. Therefore, in the next section, we present the influence of the delay line material on the reflection coefficient.

2.2. Influence of the delay line acoustical impedance

In order to demonstrate the influence of the delay line acoustical impedance on r_o and Φ, we have simulated at 10 MHz the reflection coefficient modulus (Fig. 2) and the time-lag (Fig. 3) for an interface (delay line/glycerin) using Eqs. (11) and (12). This material was chosen because it is known to have a Newtonian behaviour ($G' = 0$ and $G'' = \eta\omega$, where η is the material viscosity) even at high frequencies [17–23]. For the simulation, we have used $T = 20$ °C and $\eta = 1.3$ Pa s, according to literature data.

When the impedance mismatch between the delay line and the material decreases, the total energy transferred to the material increases. Consequently, the reflected energy and the phase become more sensitive. Based on the Figs. 2 and 3, if one wants to increase the time-lag to be measured, a delay line with a small acoustical impedance has to be chosen.

In literature, quartz is generally used as a delay line because the acoustic wave absorption in this material can be neglected. Nevertheless this material has a very high acoustic impedance. In order to minimize the impedance mismatch, we looked for different materials with a low acoustic impedance. Finally, polymers seemed a good option. In order to confirm this possibility, we will present the polymers analyzed in this study.

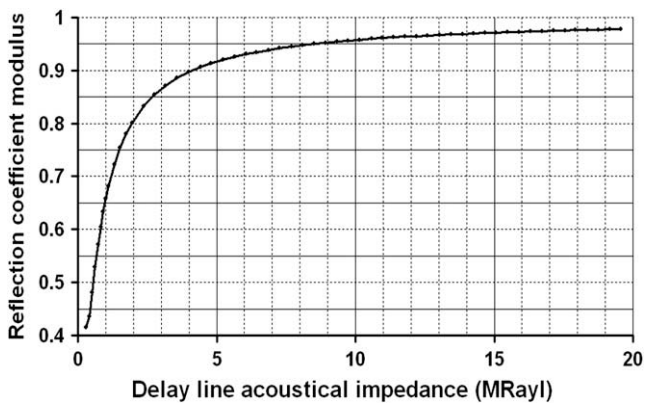


Fig. 2. Reflection coefficient simulation at 10 MHz as a function of the delay line acoustical impedance on glycerin at room temperature (20 °C).

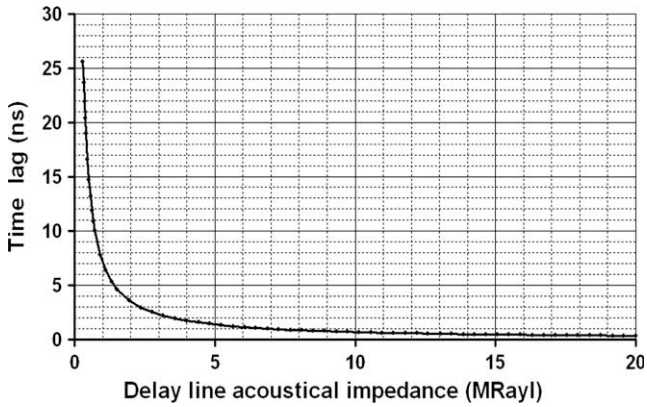


Fig. 3. Time-lag simulation at 10 MHz as a function of the delay line acoustical impedance on glycerin at room temperature (20 °C).

2.3. Polymers selected as possible delay line

In order to minimize the impedance mismatch, we have selected eight polymers. To determine their shear velocity, we have proceeded with a classical time of flight method in transmission mode. Knowing the samples thicknesses, the velocity can be calculated from the following equation:

$$v_s = d/\Delta T \tag{20}$$

where v_s is the shear velocity, d is the samples thickness and ΔT the time needed to go from the emitter to the receiver after propagation in the sample. To increase the precision of our measurements, the velocities were measured at least for three different thicknesses and were repeated on each polymer. It may seem surprising that we have not used the phase velocity in this study but these materials have reached (and largely over passed) the glass transition for the considered temperature and frequencies. So, their velocity does not change substantially with frequency. In order to check this point, tests have been performed with four frequencies (0.5–1–5 and 10 MHz). No significant variation has been observed on the velocity.

The values obtained for the density, shear velocity and acoustic impedance as a function of the polymer material are reported in Table 1. Once these parameters determined, we have calculated at 10 MHz the reflection coefficient (Figs. 4a and 4b) and the time-lag (Figs. 5a and 5b) on the glycerin for these materials. Based on the Figs. 4a and 4b and 5a and 5b, we can note that if we use a delay line in polymer instead of quartz, the modulus of reflection coefficient decreases and the time – lag increases substantially. Furthermore, PU is the best polymer: the time shift obtained is largely superior to the time shift given by quartz.

Table 1
Shear velocity and density of the delay lines at room temperature (20 °C).

Material	Density (kg m^{-3})	Shear velocity (m s^{-1})	Z_1 (MRayl)
Nylon	1150 ± 23	1045 ± 41	1.20 ± 0.07
Polyurethane (PU)	1160 ± 23	823 ± 27	0.95 ± 0.05
Polypropylene (PP)	870 ± 17	1178 ± 44	1.02 ± 0.06
Teflon (PTFE)	2180 ± 44	547 ± 7	1.19 ± 0.04
Acrylic (AC)	1190 ± 24	1358 ± 50	1.62 ± 0.09
Polyacetal (PA)	1420 ± 28	949 ± 51	1.35 ± 0.10
Polycarbonate (PC)	1215 ± 24	930 ± 30	1.13 ± 0.06
Polyester	1100 ± 22	1163 ± 25	1.28 ± 0.05

Author's personal copy

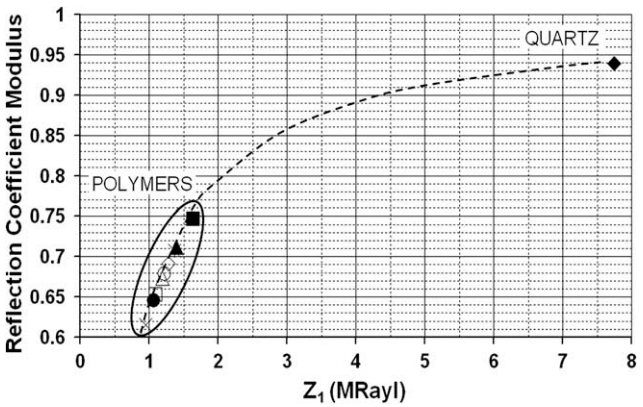


Fig. 4a. Reflection coefficient simulation at 10 MHz as a function of the delay line materials on glycerin at room temperature (20 °C).

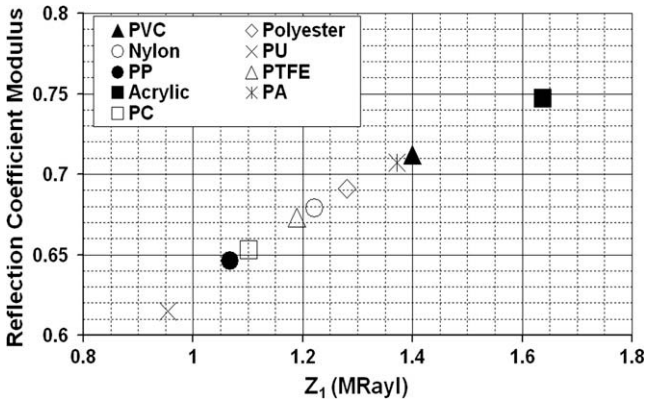


Fig. 4b. Zoom of reflection coefficient simulation at 10 MHz as a function of polymers delay line on glycerin at room temperature (20 °C).

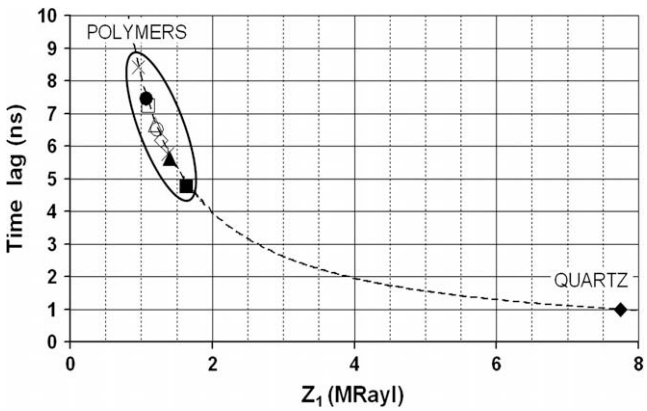


Fig. 5a. Time-lag simulation at 10 MHz as a function of the delay line materials on glycerin at room temperature (20 °C).

3. Design of the transducer

As it is quite difficult to realise a high quality shear ultrasonic transducer, we have decided to use a commercial 10 MHz shear transducer manufactured by Panametrics/Olympus (model V221-BA) and to adapt the polymer delay lines on this transducer. The main advantage is that we are sure to work with high quality shear ultrasonic waves. Indeed, one can check that for these ultrasonic transducers no longitudinal modes remain. Practically, we have

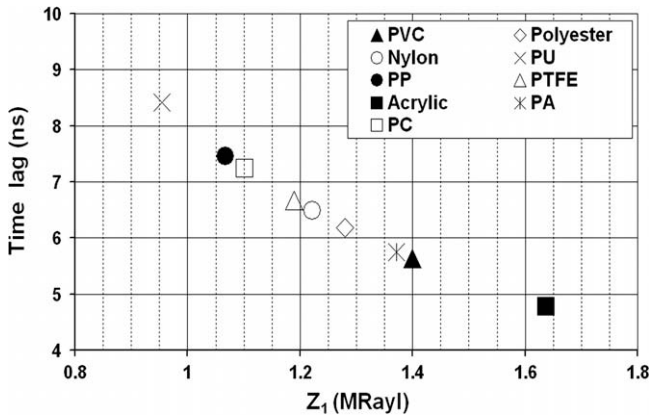


Fig. 5b. Zoom of time-lag simulation at 10 MHz as a function of polymers delay line on glycerin at room temperature (20 °C).

designed plates and settled these plates on the commercial transducer. Considering the ultrasonic velocity in the plate, the thickness has been adapted for each plate in order to have a maximum of nonoverlapping echoes. For example, if we wanted to settle the acrylic plate on the commercial sensor, the thickness of the plate so is evaluated as follows: as in this study we are working with a 10 MHz commercial ultrasonic sensor and knowing that the echoes generated in the plate have got around two periods, we have $2T = 2/f = 0.2$ μs where T is the period and f is the frequency. So the minimal time separating two echoes has to be equal to 0.2 μs. Knowing the shear velocity (Table 1) and using equation (13), the appropriated thickness can be calculated. For an acrylic plate, the thickness is approximately equal to 150 μm. Generally, the thicknesses obtained for each polymer are around a few hundred of micrometers. As high frequency ultrasonic waves do not propagate in air, we used honey as a coupling fluid between the plate and the commercial sensor. This new system (commercial sensor + plate) has the advantage to be disposable and designed according to the working frequency. For instance, if one works with a 5 MHz transducer the thicknesses will be multiplied by a factor 2.

4. Experimental setup

The shear transducer was excited using a pulser/receiver (Panametrics Olympus 5800 PR) and digitized by an oscilloscope (Tektronix TDS 3032). All the measurements were made in a refrigerated incubator (BINDER KB 53) with an accuracy of ±0.1 °C. The signals were recorded on a computer using a standard IEEE GPIB interface. Before each test, the free surface of the system (sensor + plate) was cleaned with ethanol. Then, it was introduced in the incubator and the reference signal (interface plate/air) was recorded. After, the material to be studied was deposited on the free surface of the system and the echoes in the delay line were again acquired. For example, we can see in the Fig. 6 the echoes recorded at the interface: "delay line/air" and "delay line/Glycerin" with a delay line made in polyurethane. As we expected, using a delay line in polymer (PU), the phase shift obtained is clearly measurable even on the first echo.

For each set of measurements, several echoes were recorded. r_0 and the phase shift ϕ were determined with a program elaborated under Labview©.

Concerning the signal processing $(A_1 \ldots A_n)$ and $(B_1 \ldots B_n)$ were simply evaluated using the minima and maxima on the echoes. Then, following the procedure given in [16] we plotted $\ln(B_i/A_i)$ versus i, for i ranging from 1 to n. A linear adjustment of this curve directly lead to $\ln(r_o)$. Hence, r_o was deduced. For the phase shift

Author's personal copy

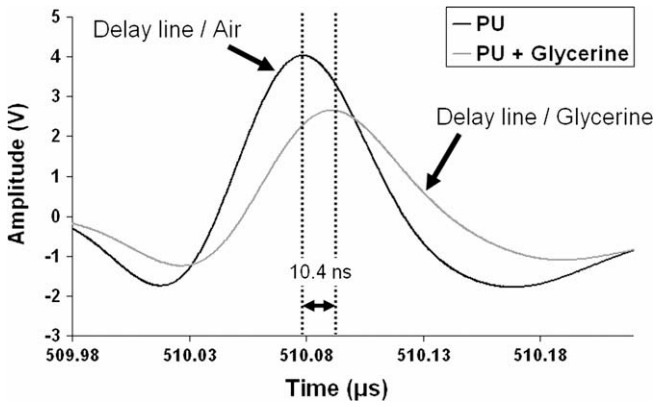


Fig. 6. Experimental echoes recorded at the interface: delay line/air and delay line/glycerin with a delay line made in polyurethane. The measurement was realized at 10 MHz at room temperature (20 °C).

evaluation, we used a cross correlation procedure [24] between the echo i for the interface between delay line and air and the echo for the interface between delay line and viscoelastic material, leading to Δt_i. Then a linear adjustment of Δt_i versus i for i ranging from 1 to n, lead to Φ deduction.

5. Results

In this experimental study, we have used the glycerin purchased from MERCK©. The density (ρ) of the material under study provided by the manufacturer was 1260 kg m^{-3}. For the analysis of this material, no pretreatment was necessary. One observation can be made with respect to its hygroscopic properties. The sample should be tightly closed and protected from light. Glycerin is a material known to have a Newtonian behaviour. In order to confirm this fact, we have measured the viscosity for low frequencies with a AR2000 TA Instruments Rheometer. Results are presented in Fig. 7. For each temperature ranging between 5 and 30 °C the viscosity is not frequency dependent. This clearly demonstrates the Newtonian behaviour of this material. Thanks to a fit performed on the data (viscosity × temperature) with an Arrhenius law, we found 1.30 ± 0.01 Pa s for T = 20 °C (the error bars come from a range of repeat measurements).

The values and errors obtained for the reflection coefficient, phase shift and loss modulus as a function of the delay line material are reported in Table 2 [25]. One can notice that according to theory and to viscosity measurements, G'' should be equal to

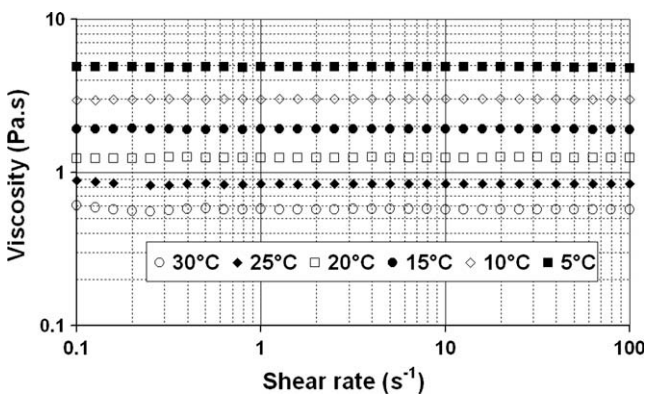


Fig. 7. Steady-state viscosity of glycerin versus shear rate for different temperatures.

Table 2
Experimental results obtained for the reflection coefficient and the time-lag at 10 MHz as a function of the delay line material at room temperature (20 °C).

Delay line material	Z_1 (MRayl)	Reflection coefficient	Time-lag (ns)	G'' (MPa) ± 2%
Nylon	1.20 ± 0.07	0.756 ± 0.03	7.50 ± 0.14	81.7
Polyurethane (PU)	0.95 ± 0.05	0.732 ± 0.02	10.40 ± 0.20	82.0
Polypropylene (PP)	1.02 ± 0.06	0.732 ± 0.02	8.80 ± 0.17	83.3
Acrylic (AC)	1.62 ± 0.09	0.792 ± 0.03	5.17 ± 0.10	82.0
Polyester	1.28 ± 0.05	0.842 ± 0.02	10.30 ± 0.19	81.5
Glass	8.36 ± 0.04	0.952 ± 0.03	0.94 ± 0.02	81.2

Table 3
Comparison of real part and the modulus of the complex impedance using the experimental results obtained for the attenuation at 10 MHz as a function of the delay line material at room temperature (20 °C).

Material	Attenuation (Np m^{-1})	Real [Z_1] (MRayl)	Im [Z_1] (MRayl)	$\lvert Z_1 \rvert$ (MRayl)
Nylon	353 ± 67	1.20 ± 0.07	7.06E−3 ± 2.11E−4	1.20 ± 0.07
Polyurethane (PU)	213 ± 36	0.95 ± 0.05	2.66E−3 ± 1.77E−4	0.95 ± 0.05
Polypropylene (PP)	455 ± 86	1.02 ± 0.06	8.74E−3 ± 2.62E−4	1.02 ± 0.06
Teflon (PTFE)	204 ± 12	1.19 ± 0.04	2.12E−3 ± 1.02E−4	1.19 ± 0.04
Acrylic (AC)	205 ± 70	1.62 ± 0.09	7.16E−3 ± 2.15E−4	1.62 ± 0.09
Polyacetal (PA)	199 ± 51	1.35 ± 0.10	4.05E−3 ± 1.21E−4	1.35 ± 0.10
Polycarbonate (PC)	470 ± 52	1.13 ± 0.06	7.96E−3 ± 2.39E−4	1.13 ± 0.06
Polyester	409 ± 61	1.28 ± 0.05	9.68E−3 ± 2.90E−4	1.28 ± 0.05

81.7 MPa because $G'' = \omega\eta$. The results given in Table 2 are in good agreement with this value.

Remark 1: one can notice that the material with best sensitivity (PU) does not seem to give the best result compared to glass. However experiments with glass are more difficult because one has to use many echoes (over 10) which have smaller and smaller amplitudes during propagation.

Remark 2: here results are presented at 20 °C. But other measurements at various temperatures gave the same agreement between rheological measurements and ultrasonic approach. For instance, for T = 10 °C the viscosity measured with the rheometer is 3 ± 0.01 Pa s. With ultrasound we found 185 ± 4 MPa for f = 10 MHz leading to viscosity of 2.94 ± 0.06 according to $G'' = \omega\eta$.

As predicted by theory (Figs. 2 and 3), the best sensitivity is given for the polymer delay line with the lowest acoustic impedance, in our case, the delay line in polyurethane. We can observe that, if we use a delay line in polyurethane instead of quartz, the sensitivity of the system can be multiplied by 10.

In this study, we considered that the materials used as delay line have a low attenuation and therefore this attenuation could be neglected. However, polymers are known as ultrasonic absorbent materials. In order to verify the error associated with the calculation of G'', we will now use the theory taking into account the complex impedance. In the next section, this point will be discussed.

6. Discussion

To take into account the complex impedance theory and calculate the parameters b and c, we need to know the attenuation of each plate used as a delay line. To determine the attenuation in these materials, we have made various plates of each material in different thicknesses. Thanks to the measurement of the amplitude of a transmitted signal, the attenuation was easily deduced. The values obtained for the attenuation and the comparison between the real and the modulus of the complex impedance are reported in Table 3.

Author's personal copy

As we can see, the imaginary part of complex impedance can be neglected when compared to the real part. In the case of viscoelastic materials, these low attenuations may seem surprising but at room temperature we are investigating a zone after the glass transition. Hence, $G' \gg G''$ and viscous behaviour is largely inferior to the elastic one. Consequently, the attenuation in the delay line is small. So, considering a real acoustical impedance for the delay lines in polymers was acceptable in the context of this work.

7. Conclusions

Using simple plates in polymers settled on a commercial shear ultrasonic sensor we have demonstrated that the sensitivity of our piezo rheometer could be multiplied by a factor 10. Hence, with a very robust and simple system we obtain a sensitivity at least equal to more complex system using oblique incidence. The validation on glycerin also shows that the accuracy of the system is very good.

For the future, it will be advantageous to build commercial sensors by depositing thin polymer films onto the transducer element. This will allow a perfect coupling and consequently, the generation of a maximum number of echoes. An application of such sensors on classical rheometers could be interesting in order to obtain in the same measurement low and high frequency behaviour of viscoelastic products.

References

[1] J.P. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, New York, 1980.
[2] W.P. Mason, Physical Acoustics, vol. 1, Academic Press, New York, 1964 (Part A).
[3] A.W. Chow, J.L. Bellin, Simultaneous acoustic wave propagation and dynamic mechanical analysis of curing of thermoset resins, Polymer Engineering and Science 32 (3) (1992) 182–190.
[4] R.J. Freemantle, R.E. Challis, Combined compression and shear wave ultrasonic measurements on curing adhesives, Measurement Science and Technology 9 (1998) 1291–1302.
[5] M. Frigone, A. Maffezzoli, D. Acierno, V.A.M. Luprano, G. Montagna, Nondestructive and in-situ monitoring of mechanical property buildup in epoxy adhesives for civil applications by propagation of ultrasonic waves, Polymer Engineering and Science 40 (3) (2000) 656–664.
[6] I. Alig, M. Fedtke, K.-G. Häusler, W. Tänzer, S. Wartewig, Modified epoxies as studied by ultrasonic methods, Progress in Colloid and Polymer Science 78 (1988) 54–58.
[7] I. Alig, S. Tadjbakhsch, A. Zosel, Comparison of ultrasonic shear wave and dynamic–mechanical measurements in acrylic-type copolymers, Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics 36 (1998) 1703–1711.
[8] I. Alig, D. Lellinger, Ultrasonic methods for characterizing polymeric material, Chemical Innovation 30 (2) (2000) 12–18.
[9] I. Alig, D. Lellinger, J. Sulimma, S. Tadjbakhsch, Ultrasonic shear wave reflection method for measurements of the viscoelastic properties of polymer films, Review of Scientific Instruments 68 (3) (1997) 1536–1542.
[10] Z. Sun, T. Voigt, S.P. Shah, Rheometric and ultrasonic investigations of viscoelastic properties of fresh Portland cements pastes, Cement and Concrete Research 36 (2006) 278–287.
[11] H.T. O'Neil, Reflection and refraction of plane shear waves in viscoelastic media, Physical Review 75 (6) (1949) 928–935.
[12] W.P. Mason, W.O. Baber, H.J. McSkimin, J.H. Heiss, Measurement of shear elasticity and viscosity of liquids at ultrasonic frequencies, Physical Review 75 (6) (1949) 936–946.
[13] A. Yoneda, M. Ichihara, Shear viscoelasticity of ultrasonic couplers by broadband reflectivity measurements, Journal of Applied Physics 97 (2005) 054901.
[14] P.Y. Longin, C. Verdier, M. Piau, Dynamic shear rheology of high molecular weight polydimethylsiloxanes: comparison of rheometry and ultrasound, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 76 (1998) 213–232.
[15] R.E. Challis, M.E. Unwin, D.L. Chadwick, R.J. Freemantle, I.K. Partridge, D.J. Dare, P.I. Karkanas, Following network formation in an epoxy/amine system by ultrasound, dielectric and nuclear magnetic resonance measurements: a comparative study, Journal of Applied Polymer Science 88 (2003) 1665–1675.
[16] J. Gasparoux, D. Laux, J.Y. Ferrandis, J. Attal, P. Tordjeman, Large frequency bands viscoelastic properties of honey, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 153 (1) (2007) 46–52.
[17] S. Goto, H. Nagazono, H. Kato, The flow behavior of fiber suspensions in Newtonian fluids and polymer solutions. I. Mechanical properties, Rheologica Acta 25 (1986) 119–129.
[18] Ir.R. Rutgers, Relative viscosity of suspensions of rigid spheres in Newtonian liquids, Rheologica Acta 2 (3) (1962) 202–210.
[19] H. Miura, T. Takahashi, Y. Kawase, Effect of pseudoplastic behaviour of liquid in co-current three-phase fluidized beds on bed expansion, Chemical Engineering Science 56 (2001) 6047–6053.
[20] K. Schröter, E. Donth, Viscosity and shear response at the dynamic glass transition of glycerol, The Journal of Chemical Physics 113 (20) (2000) 9101.
[21] Jong-Wooka Ha, Seung-Man Yang, Deformation and breakup of Newtonian and non-Newtonian conducting drops in an electric field, Journal of Fluid Mechanics 405 (2000) 131–156.
[22] C.R. Wildemuth, M.C. Williams, Viscosity of suspensions modeled with a shear-dependent maximum packing fraction, Rheologica Acta 23 (6) (1984) 627–635.
[23] D. Lootens, Céments et suspension concentrées modèles, écoulement, encombrement et floculation, PhD thesis, 2004.
[24] D.R. Hull, H.E. Kautz, A. Vary, Measurements of ultrasonic velocity using phase-slope and cross-correlation methods, Material Evaluation 43 (1985) 1455–1460.
[25] R.E. Challis et al., Errors and uncertainties in the pulse-echo reflectometry method for measuring acoustic impedance, Measurement Science and Technology 9 (1998) 692–700.

Author's personal copy

Ultrasonics 50 (2010) 741–743

Contents lists available at ScienceDirect

Ultrasonics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ultras

Short Communication

In vitro mouse model in Duchenne muscular dystrophy diagnosis using 50-MHz ultrasound waves

D. Laux [a,*], H. Blasco [a], J.Y. Ferrandis [a], G. Hugon [b], G. Despaux [a], A. Leydier [a], D. Mornet [b]

[a] University Montpellier II, Institut d'Electronique du Sud IES UMR CNRS 5214, CC082, Bât 13, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France
[b] University Montpellier I, INSERM, ERI 25, Unité "Muscle et pathologies", EA 4202, CHU Arnaud de Villeneuve, 371 Avenue du Doyen G. Giraud, Bâtiment INSERM Crastes de Paulet, 34295 Montpellier Cedex 5, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 16 April 2010
Received in revised form 18 April 2010
Accepted 18 April 2010
Available online 22 April 2010

Keywords:
Ultrasonic attenuation
DMD
Mdx and BL10 mice

ABSTRACT

Duchenne muscular dystrophy (DMD) is caused by the absence of dystrophin, the protein that plays a key mechanical role in maintaining muscle membrane integrity. One of the major consequences of dystrophin deficiency is the degeneration of muscle fibres, with a progressive loss in muscle strength. The objective of this research was to find an ultrasonic parameter sensitive to DMD, which could give relevant information related to microstructure if compared to traditional investigations such as morphometrical analysis. This "*in vitro*" study focused on the Mdx mouse model and investigated the potential differences between wild-type and dystrophin-deficient mice diaphragms. Using a 50 MHz ultrasonic sensor built in our group, we recorded an increase in ultrasonic wave attenuation in the dystrophin-deficient samples in comparison with normal muscles. A correlation between attenuation, mouse age and the percentage of non-muscular proportion in muscle was observed. As Mdx mouse is the best animal model for DMD and reproduces the degenerative pattern observed in human DMD muscles, this approach could be a powerful tool for *in vitro* DMD investigation and, more generally, for the characterisation of muscle properties.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In many mechanical diseases, muscle wasting and weakness are associated with abnormalities in the structure or expression of the components of myofibre [1]. For example, dystrophin deficiency [2] has been shown to result in myopathic phenotypes in human (i.e. dystrophinopathy) and animal [3] skeletal muscle. The muscle weakness is correlated with an increase in interstitial connective tissue, leading to fibrosis and progressive adiposis in the myofibres.

Most of pre clinic physiopathologic and therapeutic studies concerning Duchenne muscular dystrophy (DMD) have been and are today performed on Mdx mice [4–6].

For Mdx mouse, all skeletal muscles are affected by necrosis. This degeneration begins 15 days after birth but only the diaphragm muscle has an evolution which is comparable to the evolution observed in human DMD. It exhibits a high dystrophic pattern and reproduces the degenerative pattern observed in human DMD muscles [7]: no muscle regeneration, fibrosis, adipose... Even if symptoms observed in mice are attenuated compared to human DMD, the animal constitutes an excellent model for molecular interactions and their consequences on membrane cells. Hence, Mdx diaphragm muscle constitutes an excellent model for pre-clinical physiopathologic and therapeutic studies and has been chosen for the present study.

In this work, we propose an ultrasonic technique to detect defects in Mdx diaphragms. It could give new information compared to traditional investigations such as morphometrical analysis.

The ultrasonic parameter chosen was the longitudinal ultrasonic attenuation, which is sensitive to heterogeneity and fat content [8,9]. As one of the major effects of DMD is the progressive invasion of muscle by adipose and fibrotic tissue, the attenuation parameter could be relevant. If a correlation is established between attenuation and non-muscular area, the parameter attenuation could be used on mice diaphragms to evaluate the non-muscular area. As the non-muscular area is an indicator of DMD evolution one could follow the DMD evolution with attenuation.

The diaphragms from 3-, 10-, 12- and 18-month-old BL10 (normal animal) and Mdx mice were studied with an ultrasonic method especially adapted to mice diaphragms. Then, using standard biological techniques (histochemistry and morphometrical analysis), the percentage of non-muscular proportion was deduced. The attempt to correlate these two parameters will be discussed at the end of the experiments.

* Corresponding author. Tel.: +33 467 143 430.
E-mail addresses: laux@lain.univ-montp2.fr, didier.laux@ies.univ-montp2.fr (D. Laux).

0041-624X/$ - see front matter © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.ultras.2010.04.003

Author's personal copy

2. Experimental approach

2.1. Mice samples

Control (C57 BL/10) and Mdx mice were purchased from Jackson Laboratory (Bar Harbor, ME, USA) and selected according to age (3, 10, 12 and 18 months). The study was approved by our university's Institutional Animal Care Use Committee (agreement No. A 34-545). Following a standard protocol, the diaphragm muscles were dissected immediately after death and divided into two parts. Each diaphragm was cut into two strips (left and right). The dimensions of each strip were about 2 cm (length) × 4 mm (width) × 400 μm (thickness).

2.2. Ultrasonic measurements

Ultrasonic velocity and attenuation measurements are not always easy in soft tissues because the precise measurement of sample thickness is quite difficult. We thus decided to use a modified approach usually dedicated to experiments on fluids. We have already used this method for characterising liquid sugar [10].

A 50-MHz piezoelectric transducer was built in our group to study these small and thin mouse diaphragms. This frequency was chosen to avoid overlapping between multiple reflections in the samples. The sensor is made of a thin piezoelectric crystal (thickness: 45 μm) settled on a silica rod and is excited with an electrical pulse generator. Thanks to the inverse piezoelectric effect, this electric excitation is converted into an ultrasonic (mechanical) wave that propagates through the silica rod to reach the sample. The silica rod, sometimes called the delay line, ensures the emission of the ultrasonic wave in the far field region where the ultrasonic pressure is quite spatially homogeneous. It also constitutes a wave-guide for the ultrasonic waves. For our sensor the delay line length is 20 mm. A photograph of the sensor is presented in Fig. 1. One can notice that the delay line diameter is small: 3 mm. We chose this diameter because the diaphragms are also small sample (see Section 2.1) with comparable dimensions.

Typically, an ultrasonic measurement is performed as follows: just after dissection, the sample is settled on a hard material (2 cm glass plate), which constitutes an ultrasonic reflector. The ultrasonic sensor is then approached. When contact with the sensor tip occurs, an ultrasonic wave propagates through the sample, is reflected from the reflector, propagates again in the sample, is converted into an electric signal by the piezoelectric, and the echo is then visualised on an oscilloscope. Then, using a micrometric stepper motor, the sensor tip is slowly approached, leading to a progressive reduction in the sample thickness. Such an experiment can be called an indentation procedure.

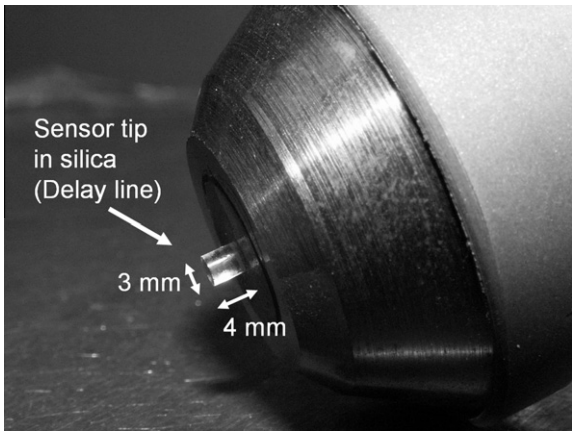


Fig. 1. Ultrasonic sensor for attenuation measurements.

The thinner the sample becomes, the higher the ultrasonic signal amplitude becomes. If "z" is the vertical axis and $A(z)$ is the amplitude of the ultrasonic echo, one can plot the curve: $20\,\mathrm{Log}_{10}(A(z))$ versus z. From this curve, the ultrasonic attenuation α can be extracted thanks to a linear fit. If η is the slope, the ultrasonic attenuation in decibels per meter is then defined as: $\alpha(\mathrm{dB\,m^{-1}}) = -\eta/2$.

Concerning the apparatus, we used a pulse generator (model 5900 PR, Olympus, France). With this generator, the sensor is excited by an electrical voltage of 220 V during 2 ns. The oscilloscope was a WaveRunner, LeCroy Corporation, France. For the stepper motor we chose a Newport (RI, USA.) with a displacement resolution of 1 μm. All the experiments were remote controlled by personal computer (Dell) via a GPIB IEEE interface (Newport, RI, USA). Data acquisition and signal processing were ensured by software written with Labview 8.1 (National Instruments, France).

Immediately after measurement, the samples were conditioned for histochemical and morphometrical analysis, as described in the following section.

Remark: Ultrasonic measurements were very rapid; less than 3 min. So, diaphragm samples remained at room temperature a very small time and did not dry. Thanks to morphometrical analysis performed before and after ultrasonic tests, we have checked that it was non destructive and that muscle structure was not destroyed during experiment.

2.3. Histochemistry and morphometrical analysis

Diaphragm muscles from wild-type and dystrophin-deficient mice were frozen in liquid nitrogen-cooled isopentane, and cryosections were submitted to either haematoxylin or specific primary antibody labelling. The slides were then analysed on a Nikon microscope-based imaging system using Histolab imaging software (Microvision Instruments, France). The 10-μm transversally cryostat sections of Mdx and normal diaphragms were stained by haematoxylin and eosin (H&E) to distinguish between healthy myofibres, showing peripheral nuclei and regenerating myofibres, and degenerating fibres, often present in areas where small regenerating fibres and cell infiltrates were also visible [11–13]. Morphometrical analysis was performed on about 10 cross-sections from diaphragm to obtain more than 1500 fibres analysed. The percentage of total non-muscle area (fibrotic or adipose tissue) was recorded.

3. Results

Fifteen mice were studied for each age. Six ultrasonic measurements were performed for each diaphragm, for a total of about 400 measurements. Furthermore, a first batch of mice (3 and 10 months) had been studied in 2006, and a second batch (with the same ages) had been studied in 2007; the attenuation results were the same in all cases. Thus, the results presented here are totally reproducible and representative. The acoustic attenuation values of the diaphragm types were between 9 and 32 dB mm^{-1}. The results are given in Fig. 2 with their standard deviation. This latter ranged from 1 to 3 dB mm^{-1}, depending on the sample.

Remark: Diffraction effects due to the finite size of the piezoelectric element have been quantified with the method proposed in [14]. We found 0.140 dB mm^{-1}. This is totally negligible compared to attenuations measured on diaphragms.

As shown in Fig. 2, attenuation increased with mouse age and pathology. Furthermore the ultrasonic attenuation differentiated the two populations of mice, i.e. Mdx and BL10. Even though

Author's personal copy

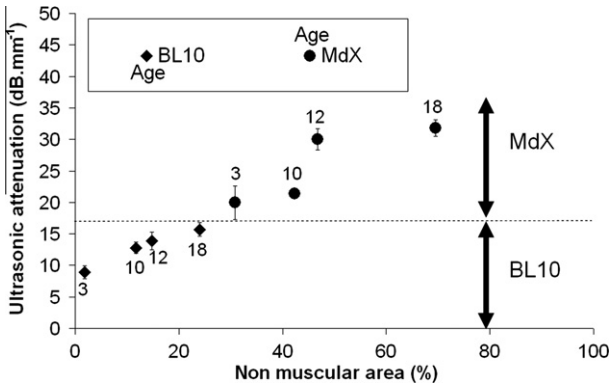


Fig. 2. Ultrasonic attenuation versus percentage of non-muscular area and mice age.

attenuation increased with age, none of the older BL10 mice presented attenuation equal to that measured in the Mdx mice. All the Mdx mice had higher attenuation. Furthermore, a link was observed between ultrasonic attenuation and the non-muscular area. As the pathology progressed, fibrosis and adipose tissue continued to replace muscular cells and ultrasonic attenuation increased. As a fibrotic pattern creates geometrical disorder and generates more ultrasonic diffusion in muscle, it contributes with fat to the increase in attenuation. Separating the two effects (fibrosis and adiposis) is difficult and presents no real interest for our investigations.

4. Conclusion

The results presented here demonstrated that ultrasonic longitudinal wave attenuation can give relevant information for in vitro DMD investigation on Mdx mice. This technique could become a new parameter for systematic measurement in mice after dissection and before histochemistry and morphometrical tests.

As Mdx mouse is the best animal model for DMD, some extrapolations of results are possible. It could be performed in the case of therapeutic treatment testing, for example. If a treatment has an effect on ultrasonic attenuation measured on Mdx mouse, an effect on human could be expected.

Furthermore, this study is very promising regarding the results recently obtained in vitro by Tanveer et al. [15] on skin biopsy. These authors demonstrated that the structure of human skin is greatly affected by DMD. As we have demonstrated that the acoustical approach presented in this paper is valid for DMD investigation, future work could be dedicated to the analysis of skin. This approach could initially be tested in vitro on biopsy specimens because of the small zone analysed by the sensor (3 mm × 3 mm). A next and last step would be direct in vivo measurement on skin. The appropriate sensors and methods are under currently development in our laboratories.

References

[1] G.S. Lynch, J.D. Schertzer, J.G. Ryall, Therapeutic approaches for muscle wasting disorders, Pharmacol. Therap. 113 (2007) 461–487.
[2] M. Koenig, A.P. Monaco, L.M. Kunkel, The complete sequence of dystrophin predicts a rod-shaped cytoskeletal protein, Cell 53 (1998) 219–228.
[3] P. Sicinski, Y. Geng, A.S. Ryder-Cook, E.A. Barnard, M.G. Darlison, P.J. Barnard, The molecular basis of muscular dystrophy in the Mdx mouse: a point mutation, Science 244 (1989) 1578–1580.
[4] J.A. Faulkner, R. Ng, C.S. Davis, S. Li, J.S. Chamberlain, Diaphragm muscle strip preparation for evaluation of gene therapies in Mdx mice, Clin. Exp. Pharmacol. Physiol. 35 (7) (2008) 725–729.
[5] M.D. Grounds, H.G. Radley, G.S. Lynch, K. Nagaraju, A. De Luca, Towards developing standard operating procedures for pre-clinical testing in the Mdx mouse model of Duchenne muscular dystrophy, Neurobiol. Dis. 31 (1) (2008) 1–19.
[6] V. Straub, J.A. Rafael, J.S. Chamberlain, K.P. Campbell, Animal models for muscular dystrophy show different patterns of sarcolemmal disruption, J. Cell Biol. 139 (2) (1997) 375–385.
[7] J.D. Porter, A.P. Merriam, P. Leahy, B. Gong, J. Feuerman, G. Cheng, S. Khanna, Temporal gene expression profiling of dystrophin-deficient (Mdx) mouse diaphragm identifies conserved and muscle group-specific mechanisms in the pathogenesis of muscular dystrophy, Hum. Mol. Genet. 13 (2004) 257–269.
[8] T. Lin, J. Ophir, G. Potter, Correlation of ultrasonic attenuation with pathologic fat and fibrosis in liver disease, Ultrasound Med. Biol. 14 (1988) 729–734.
[9] K.M.U. Tervola, M.A. Gummer, J.W. Erdman, W.D. O'Brien, Ultrasonic attenuation and velocity in rat liver as a function of fat content concentration: a study at 100 MHz using a scanning laser acoustic microscope, J. Acoust. Soc. Am. 77 (1985) 307–313.
[10] D. Laux, G. Levêque, V. Cereser Camara, Ultrasonic properties of water/sorbitol solutions, Ultrasonics 49 (2009) 159–161.
[11] A. Briguet, I. Courdier-Fruh, M. Foster, T. Meier, J.P. Magyar, Histological parameters for the quantitative assessment of muscular dystrophy in the Mdx-mouse, Neuromuscular Disord. 14 (2004) 675–682.
[12] K. Hnia, S. Tuffery-Giraud, M. Vermaelen, G. Hugon, D. Chazalette, A. Masmoudi, F. Rivier, D. Mornet, Pathological pattern of Mdx mice diaphragm correlates with gradual expression of the short utrophin isoform Up71, Biochim. Biophys. Acta 1762 (2006) 362–372.
[13] K. Hnia, G. Hugon, F. Rivier, A. Masmoudi, J. Mercier, D. Mornet, Modulation of p38 mitogen-activated protein kinase cascade and metalloproteinase activity in diaphragm muscle in response to free radical scavenger administration in dystrophin-deficient Mdx mice, Am. J. Pathol. 170 (2007) 633–643.
[14] G. Lévêque, E. Rosenkrantz, D. Laux, Correction of diffraction effects in sound velocity and absorption measurements, Meas. Sci. Technol. 18 (2007) 3458–3462.
[15] N. Tanveer, MC. Sharma, C. Sarkar, S. Gulati, V. Kalra, S. Singh, R. Bhatia, Diagnostic utility of skin biopsy in dystrophinopathies, Clin. Neurol. Neurosurg. 111 (2009) 496–502.

Author's personal copy

Powder Technology 208 (2011) 301–307

Contents lists available at ScienceDirect

Powder Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/powtec

Real-time analysis of the growth of granular media by an ultrasonic method: Application to the sedimentation of glass balls in water

C. Andre *, D. Laux, J.Y. Ferrandis, H. Blasco

Institut d'Électronique du Sud, University of Montpellier II, UMR CNRS 5214, Place Eugène Bataillon, CC082, 34095 Montpellier, France

ARTICLE INFO

Available online 25 August 2010

Keywords:
Granular materials
Ultrasonic waves
Sedimentation

ABSTRACT

In this work, we propose a real-time analysis of the growth of a granular material by a high frequency ultrasonic method (around 5 MHz) based on normal incidence reflectometry. This method is non-destructive. It can be applied to the general case of cloudy solutions in optically opaque sedimentation cells. Results were obtained on glass balls used as a model granular material. Glass balls were sedimenting in water. Measurement of the deposit thickness (varying from several dozen of micrometers to several millimeters) leads to morphological and dynamic properties such as the volume solid fraction and the deposit growing rate. The strong influence of the particle size distribution (median diameter, broadness of the size distribution) on the dynamic properties of the particle packing was determined quantitatively. Our results are in good agreement with the classical model of sedimentation for an isolated sphere (Stokes law).
© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Granular materials science extends beyond the frontiers of a well defined scientific domain. Applications can be related to medical as well as food or geology. Phenomena involved are challenging because of their complexity. Developments of numerical methods [1–3] together with the improvements of experimental particle characterisation techniques [4,5] lead to a better control of fabrication processes involving granular materials as raw material and, as a consequence, to the optimisation of the manufactured parts' properties. One of the main challenges in granular material science is to take into account the material properties at the particle scale (micro and nano) as well as at the scale of the stacking of particles (meso and macro), and to understand the correlation between them. Experimental characterization methods are expected to be accurate and non-destructive. Moreover, real-time characterisation techniques give dynamic properties. Implemented methods on the process itself (in situ) allow direct control of the manufactured parts' properties. It is the potential of this method that we are working on. In this article we focus on the sedimentation of glass balls in water. Phenomena are characterized using an ultrasonic method.

Sound propagation in suspensions and in granular media has been widely studied and described. For example, H.K. Kytömaa [6] gives a large survey on theory of sound propagation. The measurement of sound velocity, attenuation and mean frequency of the acoustic pulse leads to the determination of:

- particle concentration, or solid volume fraction, in dilute [7] and densified [8] suspensions,
- particle size distribution [9], and
- structural differences of the solid phase of concentrated solid–liquid suspensions [10].

Sedimentation of particles is encountered in many fields, such as modelling of the sediment flow in rivers [11], control of the red blood cells' flow [12], as well as filtration process optimisation. Characterisation of the morphological and micromechanical properties of the deposits is a key step to improve the understanding and the control of such phenomena. Significant experimental improvements happened in the field of the fouling of microfiltration membranes. Especially, the phenomena occurring at the membrane–solution interface as particles deposit were first taken into account by Li et al. [13]. They reported the detection of particle deposition on membrane surfaces using a non-invasive, in situ, continuous and direct observation through the membrane (DOTM) technique. In 1999, Mairal et al. [7] described the first systematic attempt to adapt and employ ultrasonic time-domain reflectometry (UTDR) for non-invasive measurement of inorganic fouling in reverse osmosis (RO) desalination membranes in real-time. Both DOTM and UTDR are found to be powerful techniques for the study of fundamentals of particle deposition and interaction between fouling particles and a membrane. UTDR thus appears to be ideally suited for real-time monitoring of membrane fouling as well as other phenomena of interest, such as membrane compaction [14,15]. The enhanced UTDR approach we developed, as well as morphological

* Corresponding author.
E-mail addresses: cedric.andre@univ-montp2.fr (C. Andre), didier.laux@univ-montp2.fr (D. Laux).

0032-5910/$ – see front matter © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.powtec.2010.08.020

Author's personal copy

and dynamic properties of the packing, resulting of the sedimentation of glass balls in water, is defined and determined in this article.

2. Experimental

2.1. Three model granular materials

Three sets of spherical glass balls were used in this work. These sets were named "+45–90 μm", "+75–150 μm" and "+100–200 μm" in reference to the sizes guaranteed (±10% in mass) by our supplier Arena© (http://www.arenablast.com/). We consider these three sets as three model granular materials. Their particle size distributions PSD were measured (Malvern Mastersizer E) and are presented in Fig. 1. Thanks to the size measurements we determined the key characteristics of the PSD presented in Table 1.

The subscript v of the terms d_{vij} indicates that measurements are presented in volume. Diameters d_{v10}, d_{v50} and d_{v90} (in μm) stand for "considering each granular material, 10%, 50% and 90% (in volume) of all its constitutive particles have a diameter included between 0 and d_{v10}, d_{v50} and d_{v90} μm respectively". By definition, d_{v50} is the median diameter. From PSD measurements we calculate the absolute standard deviation σ_{abs} defined as the standard deviation divided by the median radius [16]:

$$\sigma_{abs} = \frac{2\sigma}{d_{v50}} \tag{1}$$

where σ is the standard deviation:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} f_i \cdot \left(d_{vi} - d_{average}\right)^2} \tag{2}$$

The coefficient f_i is the frequency of particle diameter d_{vi}, and $d_{average}$ is the average diameter defined by:

$$d_{average} = \sum_{i=1}^{n} f_i d_{vi} \tag{3}$$

The absolute standard deviation σ_{abs} allows comparing PSD of materials presenting different average diameters.

2.2. Ultrasonic method

The principle of echography is based on the normal incidence reflectometry of ultrasonic waves. The amplitude of the reflected wave, relative to the incident wave, is a function of the acoustic impedance difference between the media through which the incident wave travels, and the interface topography. In this work, ultrasonic longitudinal 5 MHz waves are generated with a Panametrics plane transducer. Reflected waves are received by the same transducer. A schematic representation is proposed in Fig. 2. At the beginning of the experiment (Fig. 2(a)), ultrasonic waves are reflected by the bottom of the sedimentation cell, called substrate. When the deposit starts growing, a second interface can reflect the acoustic waves: the deposit surface. This situation leads to the occurrence of a second echo (Fig. 2(b)). Reflections, or echoes, are represented schematically by the arrows in Fig. 2(a) and (b). The responses corresponding to the experimental conditions schematized in Fig. 2(a) and (b) are represented in Figs. 3 and 4 respectively. Figs. 3(a) and 4(a) are the time-domain responses (typically observed on the oscilloscope). The amplitude (in Volt) is plotted versus the arrival time (in μs). Thanks to an appropriate signal processing, the time-domain responses can be converted to grey level diagrams (Figs. 3(b) and 4(b)). The maximum amplitude of the time-domain signal is then encoded in white, while the minimum amplitude is encoded in black. Real-time measurements can be monitored by recording step by step every response. One representation is proposed in Fig. 5. Times of flight of the ultrasonic waves are measured. Before the formation of any deposit (Fig. 2(a)), time of flight $t_0$of the ultrasonic wave reflected by the substrate is defined by:

$$t_0 = \frac{2d_{cell}}{v_{water}} \tag{4}$$

Distance d_{cell} corresponds to the distance from the surface of the transducer to the substrate, while v_{water} is the velocity of the ultrasonic wave in water. The velocity of the ultrasonic wave in water depends strongly on the water temperature. In order to guarantee our results reproducibility, v_{water} was measured directly thanks to the determination of t_0 before each experiment. Then distance d_{cell} is known precisely. It is to note that water temperature was also measured and velocity was then calculated thanks to the application of the appropriate calibration law in order to compare the values of v_{water} obtained using two different methods. We observed that these two methods gave the same values of v_{water}.

Table 1
Size characteristics of the three granular materials.

	+45–90 μm	+75–150 μm	+100–200 μm
d_{v10} (μm)	55	100	142
d_{v50} (μm)	70.8	119	173
d_{v90} (μm)	93.1	143	214
σ (μm)	19.5	22.3	35.4
σ_{abs} (u.a.)	0.55	0.37	0.49

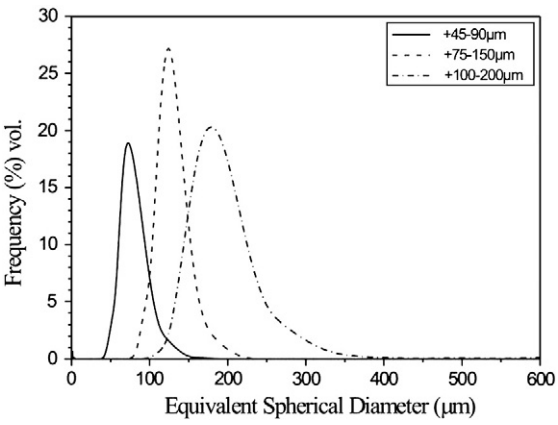


Fig. 1. PSD of three model granular materials +45–90 μm, +75–150 μm and +100–200 μm.

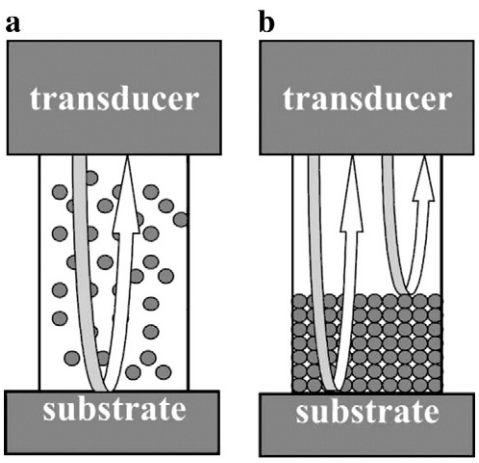


Fig. 2. Schematic representation of spherical particle sedimentation in water.

Author's personal copy

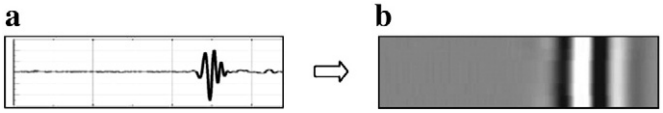


Fig. 3. Echogram before deposit formation.

The formation of the deposit is associated to the second echo occurrence. When the deposit grows, distance from the transducer to its surface gets shorter. As a consequence, the time of flight t_1 of the reflected wave at the deposit surface propagating in the water is shorter. It can be expressed by:

$$t_1 = \frac{2\left(d_{cell} - h_{deposit}\right)}{v_{water}} \tag{5}$$

Difference of time of flight $t_0 - t_1$ (5–4) leads to the determination of the deposit thickness $h_{deposit}$:

$$\Delta t_1 = t_0 - t_1 = \frac{2h_{deposit}}{v_{water}} \tag{6}$$

So the deposit thickness can be calculated by:

$$h_{deposit} = \frac{v_{water} \times (t_0 - t_1)}{2} \tag{7}$$

In the case of thin deposits (less than 1 mm down to several hundreds of micrometers) as well as at the beginning of their growth, two echoes interfere. In order to overcome such a difficulty, we used a simple but very efficient signal processing. We separate the signals by subtracting numerically the echo of the substrate before the deposit formation (Fig. 2(a)) from all the other traces. Hence, time-localisation of deposit echo becomes drastically easier to do. An illustration is proposed in Fig. 6. After image processing, the determination of the beginning of the deposit growth becomes accurate.

Remark. In order to determine the resolution limits of the technique, we focus on relatively thin deposits (with a thickness smaller than 1 mm usually). Then, the mass of the introduced glass balls corresponds to a low volume fraction of solid in solution.

The wavelength of the ultrasonic wave (300 μm) is much larger than the particles radii that we are working with. Moreover, the volume fraction of solid in solution represents less than 0.5%. In such conditions, the velocity of the sound is not affected by the presence of the particles in suspension [17]. It has been observed that, before the deposit apparition, introduction of glass balls in the sedimentation cell has no influence on the time of flight of the reflected ultrasonic wave at the substrate surface. Position of the echo (time-domain response) is the same in both cases. We verify that ultrasonic wave velocities in pure water and in dilute solutions of glass balls in suspension in water are the same.

2.3. Sedimentation cell

A prototype sedimentation cell was made in order to carry out this work. A picture of the experimental set-up is proposed in Fig. 7. The sedimentation cell is at the center of the picture. Its internal dimensions are 28 × 33.5 × 152 mm. The transducer is fixed on top of the cell. Transducer generates longitudinal ultrasonic waves thanks to its connection to a computer controlled pulser/receiver (OLYMPUS SOFRANEL PANAMETRICS-NDT© MODEL 5800) and echoes are observed on an oscilloscope. A specific program was edited with Labview© to monitor the whole sedimentation experiment. Glass balls are put into the sedimentation cell by means of a funnel fixed next to the transducer on cell top.

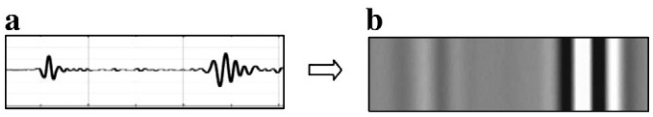


Fig. 4. Echogram after deposit formation.

3. Results

3.1. Thicknesses of the deposits

Evolution of the deposit thickness as a function of the sedimentation progress (time) is presented in Fig. 8. In Fig. 8, the mass of the three samples was the same ($m_{sample} = 1$ g). Deposit thickness depends on cell geometry. Nevertheless it should be noted that the three samples characterized by different PSD formed deposits have heights of the same magnitude order ($h_{deposit} = 720 \pm 20$ μm for $m_{sample} = 1$ g). These results have been observed for any mass of materials that we have introduced for the sedimentation experiments (varying from $m_{sample} = 0.1$ to 4 g). As an example, evolution of the deposit thickness as a function of the mass of +45–90 μm material is presented in Fig. 9. The slope depends on the sedimentation cell geometry. Nevertheless one can observe a linear variation of the deposit thickness as a function of the mass. The minimum of the deposit thickness that we measured, which corresponds to the best resolution that we can achieve in this configuration (with a transducer delivering 5 MHz ultrasonic waves) is $h_{deposit} = 74$ μm (for $m_{sample} = 70$ mg). In resolution terms, it corresponds to one monolayer of particles if we approximate these experimental results to the case of monodisperse particles having a diameter equivalent to the median diameter d_{v50} (in the case of the +45–90 μm sample, $d_{v50} = 70.8$ μm, see Table 1). Better resolutions can easily be achieved by using transducer delivering higher frequencies ultrasonic waves [18] if, for instance, sedimentation of particles presenting smaller median diameters would have to be investigated.

Remark. One can observe that the resolution of the thickness measurements is smaller than the wavelength. Our limitations are due to signal overlapping and, as a consequence, to the signal processing, following the vertical direction (z). We do not have physical restrictions (scattering, Rayleigh criterium) in the horizontal plan (x,y). Thanks to the signal treatment applied (see Section 2.2), by subtracting numerically the echo relative to the substrate, it becomes possible to determine the time position of the echo relative to one monolayer, even if the two echoes interfere.

3.2. Average volume solid fraction

Determination of the deposit thickness enables the calculation of its average volume solid fraction C (%).

$$C = \frac{m_{sample}}{\rho_{glass} A_{cell} h_{deposit}} \tag{8}$$

Bulk material density is $\rho_{glass} = 2500$ kg m^{-3}. Maximum and minimum values of the measured solid fraction (C_{max} and C_{min} respectively) are summarised in Table 2. They correspond to a variation of a mass of material $m_{sample} = 0.1$ to 4 g.

No influence of the introduced material mass was found on the solid fraction of the deposit. The presented results in Table 2 are in good agreement with the average solid fraction of random packing of hard spheres [19].

Author's personal copy

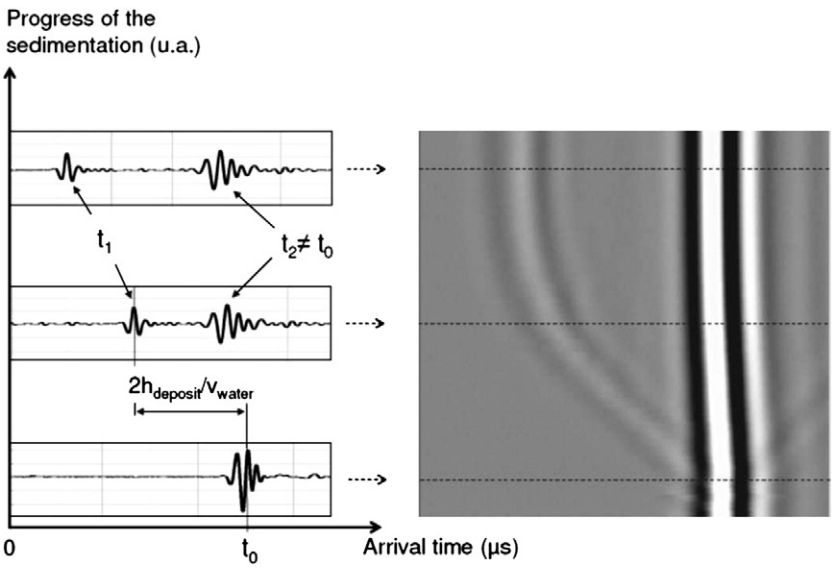


Fig. 5. Real-time monitoring of glass balls sedimentation in water.

4. Discussion

Real-time determination of the deposit thickness can provide complementary characteristics.

4.1. Falling speed and growth rate

The particles' speed of falling as well as deposit growth rate can be determined graphically. We named them dynamic properties. Thickness vs. time diagram is reported in Fig. 10. The falling speed v_{fall} is calculated after determining δt (Fig. 10) which corresponds to the time of arrival of the first echo due to the reflection of the ultrasonic wave at the deposit surface. We assume that δt corresponds to the time needed for a particle to go from the top (position of the particles at the beginning of the experiment, $t = 0$ s) to the bottom of the sedimentation cell.

It has been observed that the material mass variation used for the experiments (varying from 0.1 up to 4 g) has a significant influence on the time of arrival of the first echo. As a consequence, we first try to define the dilute regime for each sample by varying the introduced material mass and comparing the experimental results (δt and v_{fall}) to Stokes law (v_{Stokes}). According to Stokes law, the speed of an isolated sphere falling in a liquid v_{Stokes} is defined by:

$$v_{Stokes} = \frac{2}{9}\frac{r_{particle}^2(\rho_{bulk} - \rho_{solution})}{\eta_{solution}} g \tag{9}$$

with density of water is $\rho_{solution} = 1000\ \mathrm{kg\ m^{-3}}$ and its viscosity is $\eta_{solution} = 10^{-3}$ Pa s. In our case, particles radii taken into account are $r_{particle} = \frac{d_{v10}}{2}$ and $r_{particle} = \frac{d_{v90}}{2}$ in order to define a range of v_{Stokes}. Specifically defined $r_{particle}$ is relative to the distribution of the sizes of the particles (PSD) that we are working with (see Table 1). Average growth rate of the deposit v_{growth} can also be obtained graphically by determining the slope of the diagram (Fig. 10). It corresponds to the variation of the thickness as a function of time. We report our experimental results in Table 3.

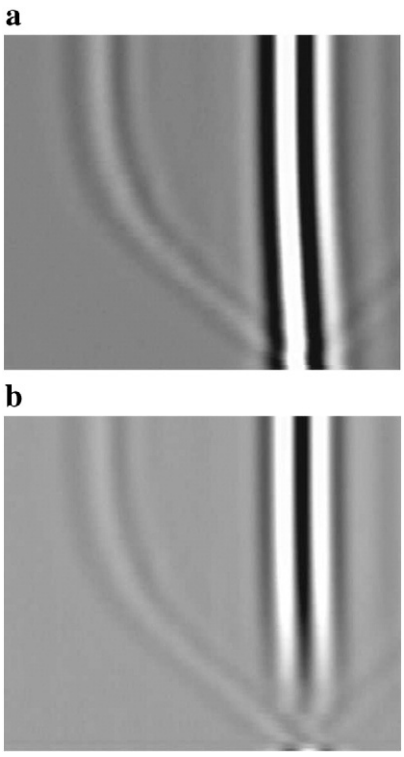


Fig. 6. Examples of real-time monitoring of glass ball sedimentation in water before (a) and after (b) signal processing.

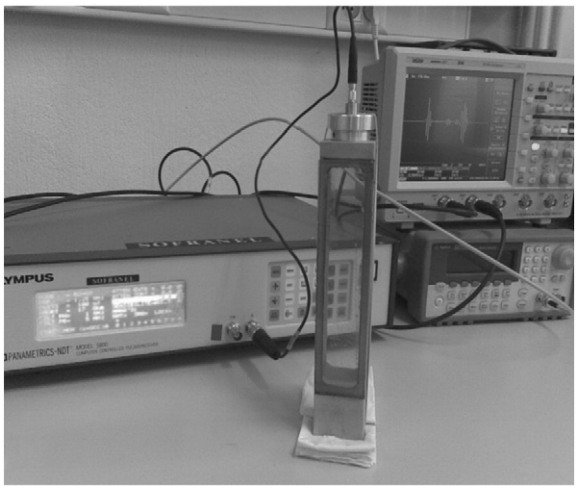


Fig. 7. Experimental set-up.

Author's personal copy

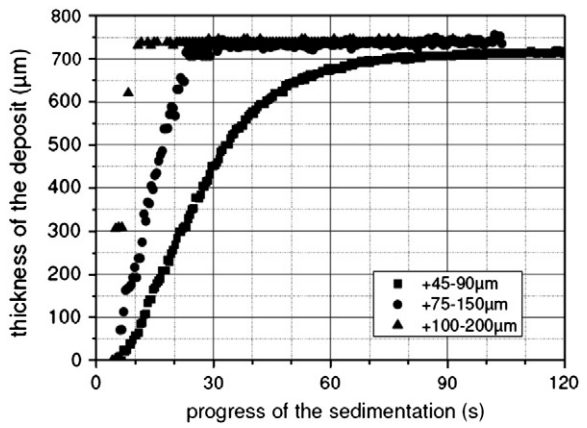


Fig. 8. Evolution of the deposit thicknesses as a function of time.

In the case of an isolated sphere settling in water, theoretical falling speed v_{Stokes} is a function of the its radius square (Eq. (9)). If we consider a polydisperse sample, because of the wideness of its PSD, one can expect that the speed of fall measured v_{fall} will correspond to the maximum value of the range of the calculated v_{Stokes} (where $r_{particle} = \frac{d_{v90}}{2}$). We then obtained a good agreement in the case of the three samples for a mass of sample included between 0 and m_{sample} presented in Table 3. If we compare the absolute standard deviations σ_{abs} of the three samples (Table 1), the sample +45–90 µm has the widest size distribution. The wideness of the PSD seem then to have a strong influence on sedimentation phenomena, where Stokes law lasts a good approximation only for very low masses of material ($m_{sample} \ll 1$ g). We assume that this low value of the mass for the limit of the dilute regime in the case of the +45–90 µm sample is due to the presence of small particles which enhance agglomeration phenomena. Nevertheless, if we compare the three samples in their own dilute conditions, it is to note that, the arrival time of the first echo decreases with the median size (if we consider d_{v50}, see Table 1) of the materials. As a consequence, the bigger is the particles the faster they fall. Deposit growth rate was determined quantitatively. As we could expect, it was found out that it increases with the particle size. At the end of the sedimentation experiments, one can observe in Fig. 8 that the growth rate decreases more slowly in the case of the +45–90 µm sample. This phenomenon is also attributed to the sedimentation of small particles only present in this sample (see size characteristics of the materials in Table 1, and a detailed interpretation in Section 4.2).

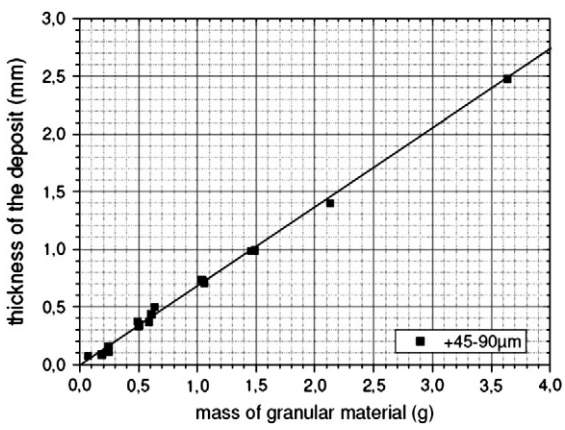


Fig. 9. Evolution of the deposit thicknesses as a function of the granular material mass in the sedimentation cell.

Table 2
Average solid fraction of the deposits.

	+45–90 µm	+75–150 µm	+100–200 µm
C_{min} (%)	55	49	55
C_{max} (%)	60	53	59

4.2. Influence of small particles

Small particles (less than 3 µm diameter) are present in a significant proportion in the +45–90 µm granular material. Quantitatively, it has been measured to be 2% (in volume) of the PSD (which corresponds to 97% of the particles in number, see Eq. (10)). Presence of such a large number of particles having such a low diameter compared to the rest of the population can affect sedimentation phenomena (increase of the influence of the sedimentation cell walls, increase of interactions phenomena leading to particle agglomerations) as well as morphological properties of the deposit after sedimentation. In order to avoid and/or to highlight their influence, a fourth material named "+63–80 µm" has been prepared by sieving the +45–90 µm material. Size characteristics of the +63–80 µm sample have been determined by optical microscopy combined to image analysis. In order to compare the PSD of the +63–80 µm material to the three model granular materials, size characteristics obtained in number have been converted to volume applying the general equation presented in [20]:

$$f_r(X) = \frac{X^{r-s} f_s(X)}{\int_{X_{\min}}^{X_{\max}} X^{r-s} f_s(X) dX} \tag{10}$$

where X is the size (or diameter), X_{min} and X_{max} are minimum and maximum size respectively, having a density distribution $f(X) = 0$.

$r =$ 0 for a number distribution
$r =$ 1 for a length distribution
$r =$ 2 or an area distribution
$r =$ 3 for a volume distribution

In our case, to convert from a number to a volume distribution, we put $s = 0$ and $r = 3$. Size characteristics of the +63–80 µm sample are presented in Table 4.

As we can observe in Table 4, the sieving enables to get a sample presenting the same median diameter and a narrower PSD. Results of the sedimentation experiments are presented in Fig. 11. In order to compare +45–90 µm and +63–80 µm samples, we presented in

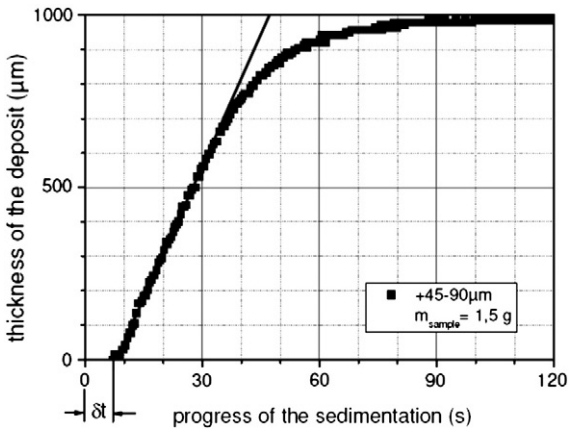


Fig. 10. Real-time variation of the deposit thickness during the sedimentation of $m_{sample} = 1.5$ g of +45–90 µm sample.

Author's personal copy

Table 3
Dynamic properties of deposits determined by ultrasonic methods.

	+45–90 μm	+75–150 μm	+100–200 μm
m_{sample} (g)	0.25	1	1
δt (s)	11.28	5.17	4.11
v_{fall} (cm/s)	0.75	1.63	2.05
v_{Stokes} (cm/s)	0.25–0.71	0.82–1.67	1.65–3.74
v_{growth} (μm/s)	19.9	46.9	135

Table 4
Size characteristics before and after sieving.

	+45–90 μm	+63–80 μm
d_{v10} (μm)	55	60.8
d_{v50} (μm)	70,8	69.9
d_{v90} (μm)	93,1	77,9
σ (μm)	19.5	8.99
σ_{abs} (u.a.)	0,55	0.26

Fig. 11 the variations of the normalised deposit thicknesses, defined as the ratio between the deposit thickness while the sedimentation occurs, and the deposit thickness at the end of the experiment. Graphically we can observe that, even if the sedimentation begins faster in the case of the +45–90 μm sample, the whole sedimentation process is longer. As mentioned in Section 4.1, presence of small particles is responsible of the slow decrease of the growth rate at the end of the sedimentation process. Experiments carried out in order to highlight the small particles influence on dynamic phenomena were made for higher masses of samples, compared to the limits defined in Table 3. We aimed to work outside the dilute regime of sedimentation in order to estimate the sieving efficiency. Introduced masses m_{sample}, thicknesses at the end of the experiment $h_{deposit}$, as well as morphological and dynamic properties are summarized in Table 5.

The sieving leads to:

- a late start of the sedimentation experiment,
- a shorter sedimentation experiment, and
- an increase of the solid fraction of the deposit (C in %). The PSD of the +63–80 μm sample is close to the theoretical case of monodispersed particles ($\sigma_{abs}=0.25$) which seem favourable to the particle rearrangement while they deposit at the surface of the packing and, as a consequence, to the formation of dense packing.

Concerning the dynamic properties, we observed:

- A large increase of the arrival time of the first echo δt and a significant decrease of the falling speed v_{fall} for the masses considered ($m_{sample}>1$ g), we are not in the dilute solution regime (as defined in Section 4.1). According to the differences of falling speed v_{fall} observed between the two samples, one can conclude that the presence of small particles as well as the wideness of the PSD engender strong perturbations on the glass balls flow in water,
- A deposit growth rate v_{growth} of the same magnitude order before and after sieving. Median diameters of the two samples are the same. Moreover, v_{growth} is determined graphically at the beginning of the process growth, where as the small particles do not have a major contribution.

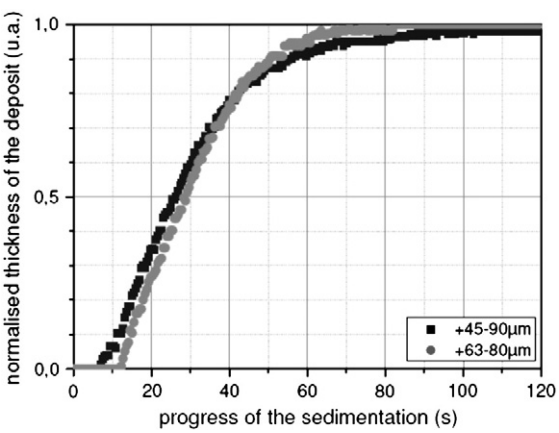


Fig. 11. Influence of the sieving on the deposit growth.

Table 5
Properties of the samples before and after sieving.

	+45–90 μm	+63–80 μm
m_{sample} (g)	1.06	1.12
$h_{deposit}$ (μm)	730	717
C (%)	61.9	66.6
δt (s)	7.06	12.2
v_{fall} (cm s^{-1})	0.75	0.69
v_{Stokes} (cm/s)	0.25–0.71	0.30–0.50
v_{growth} (μm/s)	19.9	20.7

Remark. Concerning the +45–90 μm sample, we observed experimentally that the falling speed increases with the material mass (for $0.25<m_{sample}<1$ g). We attribute this variation to the formation of glass ball agglomerates in solution with concentration increasing. Such a falling speed $v_{fall}=1.19$ cm s^{-1} would correspond to spherical agglomerates presenting a radius $r_{particle}=60$ μm (using Eq. (9)), which is less than 2 times the median radius measured (see Table 1) for the +45–90 μm particles.

4.3. Sound velocity in granular materials and mechanical properties

If we look closer at the real-time responses, we can remark that the echo relative to the substrate is also moving while deposit thickness increases. This displacement corresponds to a decrease of its arrival time, due to the propagation of the wave in the water and through the deposit successively (see Fig. 2b). An illustration is proposed in Fig. 12.

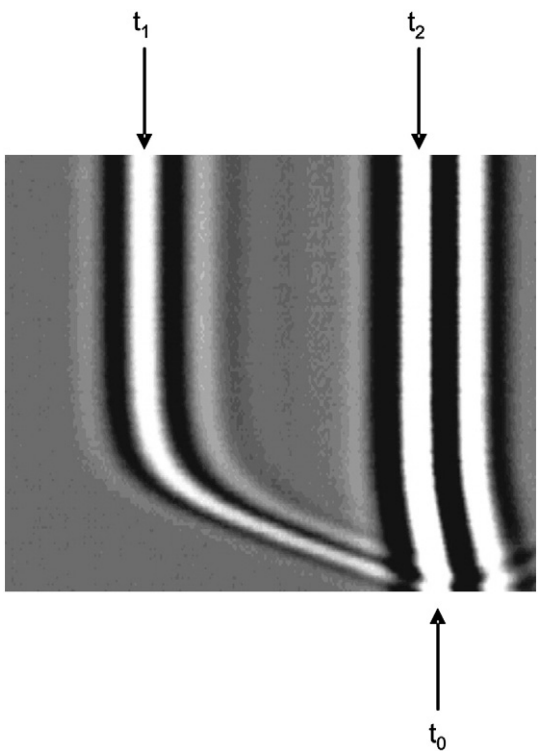


Fig. 12. Real-time visualisation of the time of arrival of the echoes.

Author's personal copy

Table 6
Sound velocity in the deposits.

	+45–90 μm	+75–150 μm	+100–200 μm
C_{min} (%)	55	49	55
C_{max} (%)	60	53	59
$v_{deposit}$ (m/s)	1560	1570	1520

Following the introduced method (Section 2.2) for the calculation of t_0 (4) and t_1 (5), we can define the time of flight of the ultrasonic wave in the deposit t_2:

$$t_2 = \frac{2\left(d_{cell} - h_{deposit}\right)}{v_{water}} + \frac{2h_{deposit}}{v_{deposit}} \tag{11}$$

Difference of time of flight $\Delta t_2 = t_0 - t_2$ is determined. We can deduce from its expression the velocity of the sound in the deposit as:

$$v_{deposit} = \frac{2h_{deposit} v_{water}}{2h_{deposit} - v_{water}\Delta t_2} \tag{12}$$

Results are presented in Table 6. For reference, velocities of the sound in water and in the glass (bulk material) at 18 °C are 1480 and 5800 m s^{-1} respectively. We observed that sound velocity in the deposit is independent of the PSD of the granular material. We also observed that the variation of the mass of the introduced glass balls, leading to different deposit thicknesses, as well as the solid fraction of the deposit has no significant influence on $v_{deposit}$. Nevertheless, preliminary results show that under certain experimental conditions, a significant increase of the velocity can happen if the number of interfaces reflecting the ultrasonic wave increases in the deposit itself. Measurement of the sound velocity in a material can lead to the determination of its mechanical properties [21]. The interesting point to focus on granular material science is that this characterisation method is non-destructive and does not produce any rearrangement of particles in the packing.

5. Conclusion

The method used allows the detection of monolayers made by the sedimentation of glass balls in water. This is a key point in microfiltration processes. When the fouling of the membrane starts, the process performances (permeate flux) decrease drastically. In term of resolution (detection of the minimal deposit thickness), the limitations of the technique depends mainly on the ultrasonic wave frequency used. The higher the frequency the better is the resolution. The measurements are reliable. Uncertainties on the results are far below the median size of the particles (d_{v50}) and come mainly from the weighing stage. Morphological properties of the deposits (thickness and solid fraction of the deposits) as well as dynamic properties (falling speed of the glass balls in water, deposit growth rates) were determined quantitatively, in real-time. We highlight the influence of the PSD on morphological and dynamic properties and we determine them quantitatively. A dilute regime was defined for the three granular materials we used in this study. Under these operating conditions, our results are in good agreement with Stokes law. The role of the PSD on the definition of the limit (the mass of the sample) is discussed.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Agence Nationale pour la Recherche (ANR) under grant Project ANR-07-BLANC-0179 FiltrACOPPE.

References

[1] G.K. Youngren, A. Acrivos, Stokes flow past a particle of arbitrary shape — numerical-method of solution, Journal of Fluid Mechanics 69 (1975) 377–403.
[2] P.A. Cundall, O.D.L. Strack, A discrete numerical-model for granular assemblies, Geotechnique 29-1 (1979) 47–65.
[3] V. Richefeu, M.S. El Youssoufi, R. Peyroux, F. Radjai, A model of capillary cohesion for numerical simulations of 3D polydisperse granular media, International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics 32-1 (2008) 1365–1383.
[4] T. Allen, Particle Size Measurement, Chapman and Hall, New York041213490X, 1974.
[5] D. Geldart, E.C. Abdullah, A. Verlinden, Characterisation of dry powders, Powder Technology 190-1-2 (2009) 70–74.
[6] H.K. Kytömaa, Theory of sound propagation in suspensions: a guide to particle size and concentration characterization, Powder Technology 82 (1995) 115–121.
[7] S.M.T. Delaselva, R.M. Velasco, I.S. JUAREZ, A model for sound-propagation in a suspension of solid particles, Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics 20-2 (1995) 190–202.
[8] C.M. Atkinson, H.K. Kytömaa, Acoustic properties of solid–liquid mixtures and the limit of ultrasound diagnostics. 1. Experiments, Journal of Fluids Engineering-Transactions of the ASME 115-4 (1993) 665–675.
[9] V. Stolojanu, A. Prakash, Characterization of slurry systems by ultrasonic techniques, Chemical Engineering Journal 84-3 (2001) 215–222.
[10] G. Guidarelli, F. Cracium, C. Galassi, E. Roncari, Ultrasonic characterization of solid–liquid suspensions, Ultrasonics 36-1-5 (1998) 467–470.
[11] M. Snoek, A sound approach to soft sediment resolution, Marine Geophysical Researches 26-2-4 (2005) 275–286.
[12] A.S. Ahuja, W.R. Hendee, Effects of red cell shape and orientation on propagation of sound in blood, Medical Physics 4–6 (1977) 516–520.
[13] H. Li, A.G. Fane, H.G.L. Coster, S. Vigneswaran, Direct observation of particle deposition on the membrane surface during cross-flow microfiltration, Journal of Membrane Science 149 (1998) 83–97.
[14] J. Li, R.D. Sanderson, E.P. Jacobs, Non-invasive visualization of the fouling of microfiltration membranes by ultrasonic time-domain reflectometry, Journal of Membrane Science 201 (2002) 17–29.
[15] A.P. Mairal, A.R. Greenberg, W.B. Krantz, Investigation of membrane fouling and cleaning using ultrasonic time-domain reflectometry, Journal of Membrane Science 159 (1999) 185–196.
[16] G.T. Nolan, P.E. Kavanagh, The size distribution of interstices in random packings of spheres, Powder Technology 78 (1994) 231–238.
[17] C.M. Atkinson, H.K. Kytömaa, Acoustic-wave speed and attenuation in suspensions, International Journal of Multiphase Flow 18-4 (1992) 577–592.
[18] A. Briggs, Acoustic Microscopy, Clarendon press, Oxford, 1992 ISBN13: 9780199232734.
[19] G.T. Nolan, P.E. Kavanagh, Computer simulation of random packing of hard spheres, Powder Technology 72 (1992) 149–155.
[20] A.B. Yu, N. Standish, A study of particle size distributions, Powder Technology 62 (1990) 101–118.
[21] I. Akseli, D.C. Becker, C. Cetinkaya, Ultrasonic determination of Young's moduli of the coat and core materials of a drug tablet, International Journal of Pharmaceutics 370-1-2 (2009) 17–25.

Desalination and Water Treatment
www.deswater.com

34 (2011) 156–162
October

1944-3994/1944-3986 © 2011 Desalination Publications. All rights reserved
doi: 10/5004/dwt.2011.2898

In-situ characterization of fouling layers: which tool for which measurement?

Patrick Loulergue[a,b,c,*], Cédric André[d], Didier Laux[d], Jean-Yves Ferrandis[d], Christelle Guigui[a,b,c], Corinne Cabassud[a,b,c]

[a]*Université de Toulouse; INSA, UPS, INP; LISBP, 135 Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France*
Tel. +33561559783; Fax: +33561559760; email: patrick.loulergue@insa-toulouse.fr
[b]*INRA, UMR792 Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, F-31400 Toulouse, France*
[c]*CNRS, UMR5504, F-31400 Toulouse, France*
[d]*Université Montpellier II. Place Eugène Bataillon, IES, institut d'Electronique du Sud. CC082, 34095 FRANCE*

Received 3 September 2010; Accepted 3 January 2011

ABSTRACT

In the last decade, a number of methods have been developed for the in-situ characterization of fouling layers formed in confined geometry. Laser sheet at grazing incidence and ultrasonic time domain reflectometry are relevant methods to measure fouling layer thickness. However, these two methods have never been used simultaneously during the same filtration run. The objective of this study was to compare values measured by both methods. After validation of the thicknesses given by each method on an especially designed calibrated gauge, measurements were made simultaneously by both methods on porous fouling layers formed on two membranes with different permeabilities. The results show that, in the case of a compact fouling layer, the thicknesses given by the two methods are the same. However, for more porous layers, such as concentration polarization layers, thicknesses differ, although the growth kinetics is identical. Thus, laser sheet at grazing incidence and ultrasonic time domain reflectometry are two complementary methods to determine fouling layer thickness and/or its growth kinetics according to operating conditions.

Keywords: Particle deposit; In-situ measurement; Ultrasonic Time Domain Reflectometry; Structural properties; Laser Sheet at Grazing Incidence; Bulk suspension/deposit interface

1. Introduction

Understanding the mechanisms that lead to the formation of fouling layers is a key point to optimize process performance. In the last twenty years, a number of in-situ, non-invasive techniques have been developed and used to study fouling [1–7]. However, only a few of them can be applied to the study of fouling layers formed in confined geometry, such as in hollow fibre membranes. Among the methods allowing in-situ characterization of fouling layers formed in confined geometry, the laser sheet at grazing incidence method (LSGI) developed by Mendret and co-workers [4] and the ultrasonic time domain reflectometry (UTDR) method can be relevant.

The LSGI method determines cake layer thickness by monitoring the deflection of a laser sheet in time with the fouling layer growth. So far, this method has mostly been applied to determine thicknesses of bentonite cake layers formed on ultrafiltration membranes. The UTDR method was first applied to characterize fouling layers formed on flat sheet membranes by Mairal et al. [1]. More recently, several authors have demonstrated that this method is relevant to measure the thickness of kaolin or bentonite cake layers formed in confined spaces [5–6].

However, one can wonder if both methods give the same results when they are positioned on the same

*Corresponding author.

Presented at the AMS6/IMSTEC10, The 6th conference of the Aseanian Membrane Society in conjunction with the 7th International Membrane Science and Technology Conference, Sydney Australia, November 22–26, 2010

experimental apparatus and for the same fouling layer morphology. Thus, the objective of this study is to determine whether thicknesses measured simultaneously by the two methods are the same. That is to say, to determine if the nature of the interface between bulk suspensions and fouling layers is the same for both methods. First, in order to validate the thickness given by each method, measurements were performed by both methods for a specially designed calibrated test piece made of a continuous, rigid medium with a well defined interface. Secondly, measurements were carried out during filtration of a model particle suspension. Spherical monodispersed melamine particles were chosen for this work. Fouling layers with different morphologies were created during filtration using two different kinds of membranes with different permeabilities. The thicknesses of these fouling layers were determined simultaneously by both methods during the same filtration run.

2. Material and methods

2.1. Filtration cells

Two filtration cells were used. They were made of two parallel plates of Plexiglas with a narrow channel machined in the internal face of each plate. This rectangular channel had a length of 28.2 cm and a depth of 2 mm. One cell had a channel width of 4 mm, the other 2 mm. These dimensions were chosen in order to consider the confinement phenomena occurring in an inside/out hollow fiber. The cell with the larger channel was used for measurements on the calibrated test piece, while the cell with the narrower channel was used for filtration experiments. For filtration experiments, a flat sheet-membrane was placed between the two plates so that the filtration only occurred on the channel area (5.64×10^{-4} m²). More details are given elsewhere [8].

2.2. Calibrated test piece

First, in order to avoid having to consider the complex behavior of electromagnetic and ultrasonic waves in a porous medium, measurements were performed with a specially designed and machined PVC test piece. This material is rigid, continuous and has a well defined interface. To approach filtration conditions, the measurement of the test piece had to be performed in the filtration cell. Thus, it was designed in such a way that it could be placed in the 4 mm-wide filtration channel.

The test piece geometry had to be suited to the measurement methods. As the optical method is based on the deflection of a laser sheet due to the growth of a fouling layer, and because it was not possible to move either the laser sheet or the recording camera during the measurement, the test piece was designed with two notches of different depths along its length (Fig. 1). The notches are noted 1 and 3 in Fig. 1. Applying the LSGI method, the measured value was directly the thickness difference between notches 1 and 3.

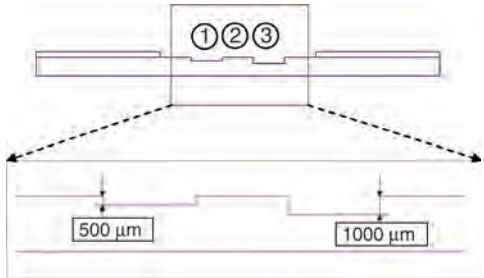


Fig. 1. Front view of the test piece and focus on the notches.

Using the acoustic method, it was possible to measure the thickness of the gauge at the location of each notch. Thus, by measuring the thicknesses at notches 1 and 3, it was possible to calculate the difference of thickness between the two notches by simple subtraction.

The notch depths given in Fig. 1 are the values fixed for the test piece machining. However, the thickness of the test piece determined by a sensor gauge was used as a reference to validate the methods.

2.3. Filtration experiment and membrane cleaning

Suspensions of monodispersed spherical melamine particles (Duke Scientific Corporation, USA) with a mean diameter of 513 nm were filtrated. The particles were not deformable at the working pressure (1 bar) and had a density of 1510 kg.m^{-3}. They were suspended in ultrapure water at a concentration of 150.0 ± 0.7 mg/l. Neither aggregation nor settling was observed in the feed suspension during filtration runs. Due to the presence of surfactant in the particle mother suspension, the pH was 4.3 and the conductivity was 12 µS.cm^{-1}. The zeta potential of a particle was 44.6 ± 1.1 mV.

Two different kinds of polyethersulfone ultrafiltration membranes (Novasep-Orelis, Fr) were used. One had a molecular weight cut-off of 100 kDa (dextran) while the other had a pore diameter of 0.01 µm. They had different initial permabilities of 360 l/h.m².bar and 62 l/h.m².bar and thus generated different convective flows during filtration at a given pressure. According to the pore and particle sizes, it was assumed that no internal pore blocking occurred and particle retention was total. Filtration experiments were performed in dead-end mode at constant transmembrane pressure of 1 bar.

At the end of each experiment, membranes were cleaned according to specific protocols. For the membrane with a pore size of 0.01 µm, a relaxation step (5 min)

was followed by a flush. As suggested by Bessiere et al., [9], a large amount of ultrapure water was circulated in the feed side of the filtration channel at low flow to avoid erosion of a deposit. In the case of the 100 kDa membrane, the flush step was then followed by a 30-minute backwash at a transmembrane pressure of 1.7 bar. Whatever the rinsing protocol, the membrane permeability was then measured and compared to the initial one.

2.4. Thickness measurement methods

2.4.1. Laser sheet at grazing incidence (LSGI)

The method used was the in-situ, real time, non-invasive technique developed by Mendret et al. [4] for cake layer characterization using a laser sheet at grazing incidence on a membrane. At the start of the experiment, the laser-sheet was placed at a grazing incidence on the membrane. Thus a contact line was made between the laser sheet and the clean membrane. When a cake is grew on the membrane surface, the laser beam was deflected from its original position. The measurement of this deflection versus time enabled the cake thickness to be estimated. More details concerning this method are given elsewhere [4].

Two different lenses with magnifications of 12 X and 24 X were used depending on the size of the surface to be characterized. The lens choice dictated the precision of the measurement as this is directly linked to the lens magnification. Thus, during the test-piece thickness measurement, the 12 X lens was used, leading to a measurement uncertainty of ±15%. During filtration runs, the 24 X lens was used, which enabled the uncertainty to be reduced to ±5%.

2.4.2. Ultrasonic time domain reflectometry (UTDR)

UTDR measurement is based on the behavior of ultrasonic waves when they meet an interface. The velocity of the wave depends on the physical properties (density) of the medium and, when the wave encounters an interface between two media, energy is partitioned and a reflected wave occurs. Using a transducer, it is possible to monitor the echoes created at various interfaces. Knowing the delay between the emission and the reception of the ultrasonic waves and the velocity of the wave through the medium under consideration, it is possible to determine the thickness of the layer.

However, for a deposit growing on a membrane, the velocity of the ultrasonic wave is not known. Thus, the thickness of the deposited layer has to be calculated by comparing, at a given time, the flight time of the echo created at the fouling layer surface (flight time between the transducer and the fouling layer) with the initial flight time of the echo formed on the clean membrane (flight time between the transducer and the clean membrane). More details are given elsewhere [5]. A transducer with a frequency of 20 MHz was used. The thickness of the fouling was determined with an uncertainty of 10%.

3. Results

3.1. Thickness of the calibrated test piece

Measurements of the difference of thickness between notches 1 and 3 were made using the two methods. The results obtained with each method are shown in Table 1. A comparison is provided with values given by a sensor gauge.

Considering the measurement precision, these results show that the thicknesses obtained with the LSGI and UTDR methods were comparable to those measured using a sensor gauge. The low precision obtained for the laser triangulometry was due to the use of a lens with a lower magnification than the one used during the filtration test (12 X against 24 X). This choice was justified by the necessity to visualize the whole piece on a single image.

From to these results, it can be concluded that these methods are relevant for measuring the thickness of a rigid, continuous medium with a well defined interface.

3.2. Filtration experiments

3.2.1. Flux decline

The feed suspension of spherical melamine particles was filtered on two different membranes at a transmembrane pressure of 1 bar. Each measurement was performed several times. Typical variations of flux versus deposited mass of particles during filtration are presented, for both membranes, on Fig. 2.

When the suspension was filtered on the 100 kDa membrane, the flux declined from its initial value of 360 l/h.m² to 230 l/h.m² for a deposited mass of 145 g/m². This corresponded to a total flux loss of about 50% during the filtration run. Note that the sudden flux variations observed at the beginning of the experiment (for deposited masses around 15 and 60 g/m²) were due to small transmembrane pressure variations (less than 0.02 bar) during the filtration run. During suspension

Table 1
Comparison of difference of thickness of notches 1 and 3 determined by LSGI and UTDR method with value measured from the sensor gauge

Method	Sensor gauge	LSGI	UTDR
Δe (μm)	513 ± 8	493 ± 75	502 ± 8

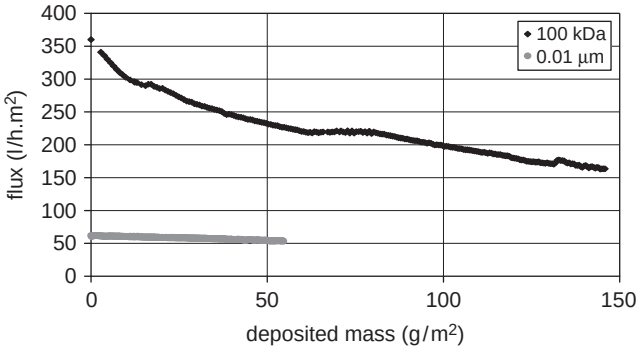


Fig. 2. Flux variation during filtration (TMP = 1 bar) of melamine suspension (C = 0.15 g/l) against mass deposited on the membrane area for 100 kDa membrane (LP0 = 360 l/h.m².bar) and membrane with a pore size of 0.01 µm (LP0 = 62 l/h.m².bar).

filtration on the 0.01 µm membrane, the flux declined linearly from an initial value of 62 l/h.m² to 54 l/h.m² for a final deposited mass of 55 g/m². This variation corresponded to a total flux loss of 9%. Thus, the flux decline was more pronounced for the 100 kDa MWCO membrane than for the 0.01 µm one.

3.2.2. Fouling layer thicknesses

During a filtration run, fouling layer thicknesses were measured simultaneously by UTDR and LSGI at the same location. The ultrasonic transducer was placed at less than two centimeters from the surface characterized by the LSGI method. The thicknesses obtained by both methods during filtration on the two different membranes are shown on Fig. 3.

From Fig. 3 (a), it can be seen that, during filtration on the 100 kDa membrane, the fouling layer grew continuously with particle deposition. At the end of the experiment, for a deposited mass of 145 g/m² the thickness of the cake layer was about 65 µm. It is also clear that LSGI and UTDR give the same results. Thus, the interface between the bulk suspension and the fouling layer determined by both methods is located at the same position.

In Fig. 3 (b), the thicknesses of the fouling layer formed on membrane with a pore size of 0.01 µm differ. For a deposited mass of melamine of 50 g/m², LGSI indicates a thickness of 89 µm, while it is only 63 µm for UTDR. Thus, the optical method gives a thickness 1.4 times that given by the acoustic one. However, the variation of thickness with time determined by both methods exhibits the same trend on both curves.

The fouling layer growth kinetics can also be studied. Fig. 4 represents the fouling layer relative thickness (defined as the ratio of its thickness at a given time to its final thickness) versus the amount of particles deposited for filtration on a membrane with a pore size of 0.01 µm.

The growth kinetics are not constant in time. After a rapid growth of the fouling layer (50% of the total thickness is reached for a deposited mass of around 20 g/m²), the increase becomes linear and the other 50% of the cake layer height is built up by the deposit of a further 30 g/m² on the membrane surface. However, although the growth kinetics are not constant in time, LSGI and UTDR indicate the same kinetic growth.

Thus, it can be seen from these results that, in the case of 100 kDa membrane with high permeability (360 l/h.m².bar), the thicknesses given by both methods are the same. However, for a less permeable membrane (62 l/h.m².bar) the thicknesses given by UTDR and LSGI differ. Nevertheless, the growth kinetics values calculated from the two methods are the same.

As the measurements were performed using waves (optical electromagnetic waves and ultrasonic mechanical waves) the results are directly related to the behavior

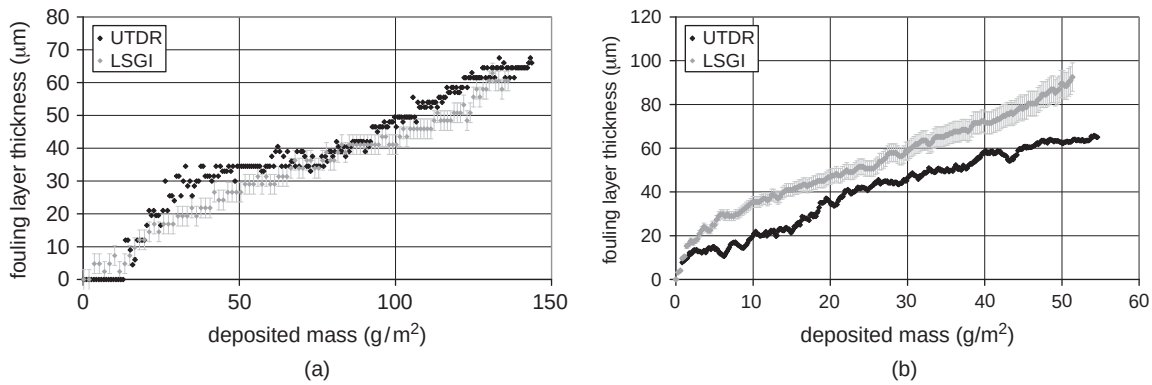


Fig. 3. Fouling layer growth during filtration (TMP = 1 bar) of melamine suspension (C = 0.15 g/l) on (a) 100 kDa membrane (LP0 = 360 l/h.m².bar) and (b) membrane with a pore size of 0.01 µm (LP0 = 62 l/h.m².bar).

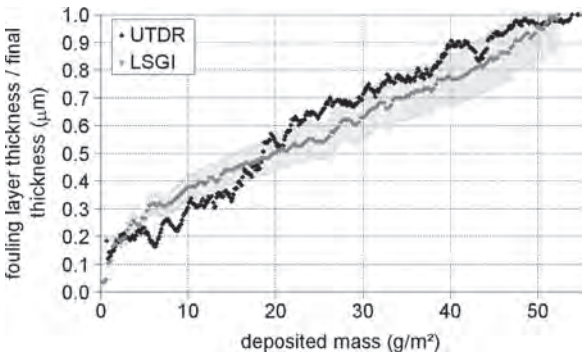


Fig. 4. Fouling layer relative thickness against mass deposited on membrane area during filtration of melamine suspension on 0.01-µm –pore-size membrane (C = 0.15 g/l, LP0 = 62 l/h.m².bar, TMP = 1 bar).

of the waves at the interface between the feed suspension and the fouling layer. Thus, the physical properties (density, porosity, etc.) of the fouling layer have a direct impact on the measurement. Consequently, to understand the differences in results found using LSGI and UTDR under different hydrodynamic conditions, it is necessary to examine the properties of the fouling layers.

3.2.3. Structural properties

For a given fouling layer thickness of melamine particles, the fouling layer resistance is dependent on its structural properties. The denser the fouling layer is, the more resistance it opposes to the mass transfer of fluid through it.

In order to compare structural properties of the two fouling layers formed on 100 kDa and 0.01 µm membranes, the fouling layer resistances were plotted versus the thicknesses measured by the two methods (Fig. 5). The fouling layer resistances, calculated using Darcy's relation, are a global parameter related to fouling layer properties.

Whatever the method used to measure the fouling thickness, for a given thickness, fouling layers formed on the two membranes showed different resistances. For a layer measured as 50 µm by the optical method, the fouling layer formed on the more permeable membrane had a resistance of around 11 x 10^{11} m^{-1} as against 2.7 x 10^{11} m^{-1} for filtration performed on the less permeable membrane. In the case of the 100 kDa membrane, the 50 µm fouling layer was thus four times as resistant as the one formed on the 0.01 µm membrane. Looking at values determined by UTDR, the resistance difference is smaller. Thus, for a 50 µm thickness, the fouling layer formed on the 100 kDa membrane had a resistance of 10 x 10^{11} m^{-1}, as compared to 4 x 10^{11} m^{-1} when the membrane with 0.01 µm pore size was used.

Thus, for a given thickness, the fouling layer formed on the 100 kDa membrane was more resistant than the one formed on the second membrane. These results indicate that the two layers did not have the same structure and that the fouling layer formed on the 100 kDa membrane was more compact than the one formed on membrane with a pore size of 0.01 µm.

Cleaning efficiency of the fouled membrane is directly linked to fouling layer properties. So, this parameter was also studied. After a relaxation phase, a flush was performed to remove dispersed particles. After this step, if the initial membrane permeability was not recovered, a backwash was performed. The results obtained in terms of permeability recovery are summarized below (Table 2).

From these results, one can see that, in the case of 0.01 µm membrane, the relaxation period followed by a flush was sufficient to recover the initial membrane permeability. Particles were loosely linked to the

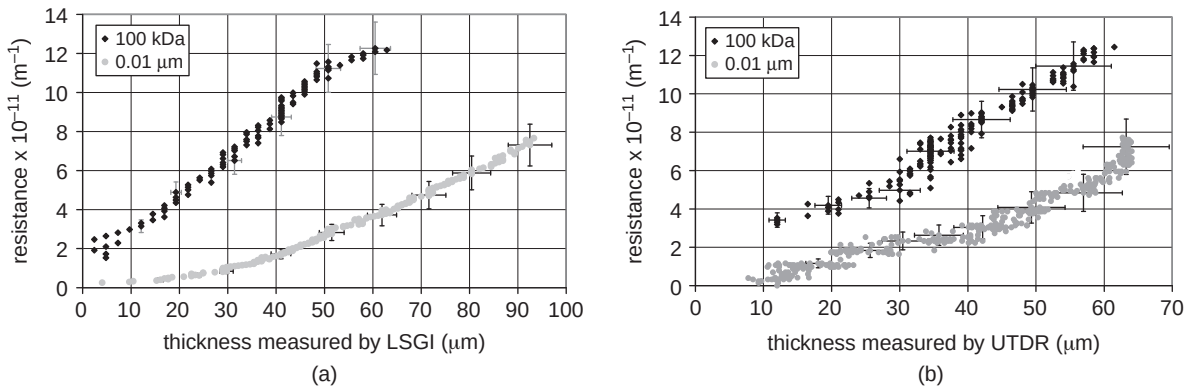


Fig. 5. Fouling layer resistance variation against layer thickness determined during filtration on 100 kDa membrane (LP0 = 360 l/h.m².bar) and 0.01µm pore size membrane (LP0 = 62 l/h.m².bar) (C = 0.15 g/l, PTM = 1 bar) by (a) LSGI (b) UTDR.

Table 2
Cleaning protocol and efficiency in terms of permeability recovery

Membrane type	Final deposited mass (g/m²)	Cleaning protocol	Initial permeability (l/h.m².bar)	Permeability after cleaning (l/h.m².bar)	Lpf/Lp_0 (%)
0.01 µm	55	Relaxation + flush	62	62	100
100 kDa	145	Relaxation + flush + backwash	360	262	73

membrane since no backwashing was needed. For the 100 kDa membrane, these two steps were not sufficient to recover the membrane initial permeability and a third step of backwashing was performed. The fouling layer was thus more strongly linked to the membrane as a backwash was needed.

The necessity of using two different cleaning protocols, and although the masses deposited on the two membranes were not the same, clearly indicates that the two layers have different structures. These data are consistent with the fact that the fouling layer formed on the 100 kDa membrane was more compact than the one formed on the less permeable membrane.

4. Discussion

Cleaning efficiency results together with fouling layer resistance at a given thickness showed that two layers of different natures were formed. In the case of the 100 kDa membrane (LP_0 = 360 l/h.m².bar) the layer was compact and interacted strongly with the membrane. The fouling layer could be considered as a cake layer with a well defined interface. However, in the case of the membrane with pore size of 0.01 µm (LP_0 = 62 l/h.m².bar), the layer was more porous, and easily removable. This tends to indicate that this fouling layer was due to polarization concentration rather than being a deposit layer.

Furthermore, comparing the two filtration runs, a ratio of about 6 was found between the initial permeabilities of the two membranes (360 l/h.m².bar against 62 l/h.m².bar). Thus, in the case of the 100 kDa membrane, the convective force was about six times as large as for the less permeable membrane. Consequently, if a mass balance is applied on a particle, particle-particle repulsions are likely to have greater importance for keeping the particle in suspension. This is consistent with observations and could explain the differences in fouling layer properties.

As the nature of the interaction between particles and waves really depend on the particulate layer structure, the different results obtained when measuring the fouling layer thickness can be explained by the different natures of the fouling layers. Thus, the position of the interface where the waves (acoustic or optical ones) interact with the fouling layer depends not only on the particle shape, size and roughness but also on its volumetric concentration. In case of interaction of waves with a layer containing a concentration gradient, the position of the interface between the bulk suspension and the layer will also be very dependent on the wavelength. Consequently, in the case of a porous layer with a large concentration gradient, such as a concentration polarization layer, optical and acoustic layers are likely not to interact at the same depth of the fouling layer, thus leading to the formation of two different interfaces. This explains the difference of thickness observed in the case of melamine filtration on the membrane with the pore size of 0.01 µm.

5. Conclusion

This study has demonstrated that the LSGI and UTDR methods are validate for measuring the thickness of a rigid, continuous medium with a well defined interface. Additionally, for a compact porous layer with a clear interface, both methods give the same thickness. However, for a layer with high porosity and a concentration gradient, such as a polarized layer, the interface between the feed suspension and the fouling layer is not the same for both methods. Nevertheless, both methods give the same growth kinetics.

Thus, LSGI and UTDR are two complementary methods which, depending on the operating conditions, determine fouling layer thickness and/or its growth kinetics.

Acknowledgement

This study was supported by the French National Agency for research (ANR) (FiltraCOPPE project).

References

[1] A.P. Mairal, A.R. Greenberg, W.B. Krantz and L.J. Bond, Real-time measurement of inorganic fouling of RO desalination membranes using ultrasonic time-domain reflectometry, J. Membr. Sci., 159(1–2) (1999) 185–196.

[2] V. Chen, H. Li and A.G. Fane, Non-invasive observation of synthetic membrane processes – a review of methods, J. Membr. Sci., 241(1) (2004) 23–44.

[3] P. Le-Clech, Y. Marselina, Y. Ye, R.M. Stuetz and V. Chen, Visualisation of polysaccharide fouling on microporous membrane using different characterisation techniques, J. Membr. Sci., 290(1–2) (2007) 36–45.

[4] J. Mendret, C. Guigui, P. Schmitz, C. Cabassud and P. Duru, An optical method for in situ characterization of fouling during filtration, AIChE, 53(9) (2007) 2265–2274.

[5] X. Xu, J. Li, H. Li, Y. Cai, Y. Cao, B. He and Y. Zhang, Non-invasive monitoring of fouling in hollow fiber membrane via UTDR, J. Membr. Sci., 326(1) (2009) 103–110.

[6] J. Mendret, C. Guigui, C. Cabassud, N. Doubrovine, P. Schmitz, P. Duru, J.-Y. Ferrandis and D. Laux, Development and comparison of optical and acoustic methods for in situ characterisation of particle fouling, Desalination, Volume 199, Issues 1–3, Euromembrane 2006, (2006), 373–375.

[7] I.S. Ngene, R.G.H. Lammertink, M. Wessling and W. van der Meer, A microfluidic membrane chip for in situ fouling characterization, J. Membr. Sci., 346(1) (2010) 202–207.

[8] J. Mendret, C. Guigui, C. Cabassud, P. Schmitz, Numerical investigations of the effect of non-uniform membrane permeability on deposit formation and filtration process, Desalination, 263(1–3), (2010), 122–132

[9] Y. Bessiere, N. Abidine and P. Bacchin, Low fouling conditions in dead-end filtration: Evidence for a critical filtered volume and interpretation using critical osmotic pressure, J. Membr. Sci., 264(1) (2005) 37–47.

Author's personal copy

Journal of Nuclear Materials 420 (2012) 94–100

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Nuclear Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnucmat

Determination of high burn-up nuclear fuel elastic properties with acoustic microscopy

D. Laux [a,*], D. Baron [b], G. Despaux [a], A.I. Kellerbauer [c], M. Kinoshita [d]

[a] Université Montpellier 2, IES, UMR CNRS 5214, 34095 Montpellier Cedex 05, France
[b] EDF – R&D, CEA Cadarache, 13108, Saint Paul-lez-Durance, France
[c] European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements (ITU), 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany
[d] Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-11-1 Iwadokita Komaeshi, Tokyo 201, Japan

ARTICLE INFO

Article history:
Received 12 January 2011
Accepted 9 September 2011
Available online 2 October 2011

ABSTRACT

We report the measurement of elastic constants of non-irradiated UO_2, SIMFUEL (simulated spent fuel: UO_2 with several additives which aim to simulate the effect of burnup) and irradiated fuel by focused acoustic microscopy. To qualify the technique a parametric study was conducted by performing measurements on depleted uranium oxide (with various volume fraction of porosity, Oxygen-to-metal ratios, grain sizes) and SIMFUEL and by comparing them with previous works presented in the literature. Our approach was in line with existing literature for each parameter studied. It was shown that the main parameters influencing the elastic moduli are the amount of fission products in solution (related to burnup) and the pore density and shape, the influence of which has been evaluated. The other parameters (irradiation defects, oxygen-to-metal ratio and grain sizes) mainly increase the attenuation of the ultrasonic wave but do not change the wave velocity, which is used in the proposed method to evaluate Young's modulus. Measurements on irradiated fuel (HBRP and N118) were then performed. A global decrease of 25% of the elastic modulus between 0 and 100 GWd/tM was observed. This observation is compared to results obtained with measurements conducted at ITU by Knoop indentation techniques.
© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The elastic properties of UO_2 have been studied for a long time. Their determination is relevant particularly to reactor transients for which creep relaxation is unlikely to happen. This type of situation produces pellet–cladding mechanical interaction (PCMI) and possible cladding failure. This has been a subject of concern for all reactor types using UO_2 or mixed-oxide fuel. These parameters, combined with thermal expansion, determine the level of stress in the fuel and consequently in the cladding when interaction occurs. The pellet stiffness evolves with burnup because of the pellet cracking (macro- and micro-cracks) and also with the bulk intrinsic elastic moduli. Under these conditions Young's modulus E is the most important parameter to assess for code calculations.

The elastic modulus has been measured in the past by bending techniques or by acoustic methods [1,2]. The latter have been found to be more accurate than the bending method [3]. The UO_2 has been studied at reactor temperatures and for different densities [4–6].

It has been found that the elastic modulus decreased both with increasing temperature and according to porosity volume fraction. Although data on mixed oxides are scarce it has been found that the elastic modulus versus temperature followed the same pattern as UO_2 but increased with the plutonium content [7–9]. The most reliable estimate seems to be a 3% increase for a 20% PuO_2 fuel [10]. The effect of neutron fluence has also been studied [11]. The study showed an increase of Young's modulus with neutron fluence. However, this conclusion should be made cautiously as other parameters such as the densification interfered in the experiments.

The fractional porosity in UO_2 has been extensively studied at room temperature and within the range of 90–100% of theoretical density [2,4–7,12–14]. It showed a decrease of Young's modulus with an increasing volume fraction of porosity.

The influence of the oxygen-to-mass (O/M) ratio on Young's modulus has been studied [9] and suggests that Young's modulus is higher for stoichiometric fuel but decreases with hyper- or hypo-stoichiometric samples. The influence of stoichiometry is difficult to quantify, because other parameters (e.g., the fabrication route, grain size, etc.) interfere.

Elastic properties of fuel with additives have been studied to simulate burnup [15–17] in order to study low fission gas release fuel and integrated burnable absorbers fuel [18–20]. A few authors have reported on the influence of fission products. Martin [21], reporting Marlowe's work concludes that 6% fission products or 1% gadolinia does not significantly change the elastic moduli even though the trend slightly decreased. The addition of cerium has been studied more recently by echography and shows a decrease

* Corresponding author.
E-mail address: didier.laux@univ-montp2.fr (D. Laux).

0022-3115/$ - see front matter © 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jnucmat.2011.09.010

Author's personal copy

of the intrinsic (corrected or porosities) elastic moduli [15]. The same trend has been reported by Watson [18] and by Hirai [19] for gadolinia. For the latter, the decrease of elastic moduli is correlated with the decrease of the lattice parameter. It is suggested that a weakening of bond energy is correlated to dopant concentration. A similar suggestion has been made by Olander [22] reporting work of Marlowe [12,16], who attributed the extension of the elastic deformation range for gadolinia-doped UO_2 with temperature to a segregation at grain boundary and "grain boundary sliding".

On the contrary, results by Pujol et al. [23] using synchrotron diffraction under high pressure and Knoop indentation on doped UO_2 have given a very different evolution of elastic moduli than those reported above.

Considering the available literature it appears that few data concerning the elastic moduli are available on irradiated material and that acoustic microscopy, which is a powerful tool for hard materials and which can give local measurements between cracks, has never been used as a standard tool for irradiated fuel evaluation.

The present work aims at giving a comprehensive overview of the measurements performed with this method at ITU on irradiated fuel and in our research group in Montpellier [24].

In the first part the ultrasonic method and samples analyzed will be presented. In particular, we will show how the acoustic waves used have been chosen and we will give fundamental relationships between wave velocities and elastic modulus.

Next, the results on non-irradiated UO_2 with various volume fraction porosity, O/M ratio, grain sizes and on SIMFUEL will be presented and compared to available literature data.

Finally, experiments on irradiated fuel will be discussed regarding other experiments performed at ITU with alternative methods.

2. Materials and methods

2.1. Acoustic waves for the evaluation of the elastic moduli of nuclear fuel

To obtain relevant results, new non-destructive and non-invasive methods, performed on a very small area of the sample, such as high-frequency acoustic microscopy or indentation must be used. Because of the fractured pattern of irradiated pellets and the variation of mechanical properties along the diameter [25], classical methods (e.g., mechanical traction, global echography) are not applicable.

The theory of elasticity in an isotropic material such as sintered UO_2 shows that only two ultrasonic velocities are needed to assess the elastic constants [26–29]. Usually the longitudinal (V_L) and the transverse (V_T) velocities are measured [30]. To perform local measurements on small areas, frequencies between 50 and 200 MHz have to be used. In this range of frequencies, the transverse attenuation in irradiated fuel is very high and the transverse velocity cannot be measured. Furthermore, for transverse waves, the coupling between the ultrasonic sensor and the sample has to be made with a viscous liquid (honey for example). Working on irradiated samples in hot cells with such liquids seems difficult. An alternative possibility is to use another ultrasonic wave which is the Rayleigh surface wave. Its velocity will be called V_R in this paper. With the measurement of V_L and V_R, the transverse velocity V_T is deduced using the following relation:

$$V_T^8 - \left(V_L^2 + V_R^2\right)V_T^6 + \frac{3}{2}V_L^2V_R^2V_T^4 - \frac{1}{2}V_L^2V_R^4V_T^2 + \frac{1}{16}V_L^2V_R^6 = 0 \quad (1)$$

available in the range [31].

$$0 \leqslant V_T \leqslant \frac{V_L}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

The elastic moduli (E and G) and Poisson's ratio ν are then calculated as follows [27]:

$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (3)$$

$$G = \rho V_T^2 \quad (4)$$

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2}{2\left(1 - \left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2\right)} \quad (5)$$

where ρ is the mass density of the material.

For measurements on nuclear fuel oxide, the Rayleigh surface wave velocity is obtained from acoustic signature (see Section 2.3). Even if theoretically the longitudinal wave velocity can also be assessed with the acoustic signature, in most cases, the wave attenuation is too large to permit the detection of the longitudinal velocity in the signature. Therefore, this last velocity has to be measured using an echographic technique. This method, developed in [32], has already been presented in [33] in Journal of Nuclear Materials for non-irradiated fuel investigation. As we have exactly used the same device for irradiated fuel, we just recall in Section 2.2 the major aspects. More details can be found in [33].

2.2. Longitudinal velocity assessment

Echographic methods are generally applied in reflection or in transmission modes, on samples which are slices with parallel faces. In reflection mode, the acoustic transducer settled on the sample generates an ultrasonic signal. A part of this signal is reflected on the surface of the sample and returns to the transducer. The other part of the signal, transmitted into the sample, propagates in its volume, is reflected on its bottom and returns also to the transducer after a propagation distance equal to $2 \cdot d$, if d is the sample thickness. Thanks to the acquisition of these signals on a computer, the difference of arrival times of the signals Δt is calculated and V_L is simply calculated: $V_L = 2d/\Delta t$. In transmission configuration, the slice is settled between two ultrasonic transducers. If now T is the time needed by the ultrasonic signal to go from one transducer to the other, after propagation in the sample, $V_L = d/T$. Here the propagation distance is only d which is better if the ultrasonic attenuation is high. In these two methods, d has to be accurately known and is generally measured with mechanical systems. In the case of UO_2 study, a very precise and local evaluation of the slices thickness on small areas ($\cong$mm^2) is quite complex on irradiated samples and ultrasonic attenuation is quite high. So we have developed a specific method. The configuration is the transmission one. The sensors, calculated and designed in our laboratory operate at about 40 MHz on a zone smaller than the millimeter. They are slightly focused (5°) to correct the small divergence of the beam. Thanks to the use of four specific ultrasonic signals (one transmitted in the sample, one transmitted from one transducer to the other with no sample, one reflected on one face of the sample and one reflected on the other face of the sample), we have demonstrated that both V_L and d can be accurately measured. More details (calculations, bench photography, etc.) can be found in [33].

2.3. Rayleigh wave velocity assessment

An ultrasonic focused transducer made of a piezoelectric crystal stimulated with a monochromatic sinusoidal voltage, settled on a silica rod in which a spherical lens has been formed is gradually de-focused towards the sample surface along the z axis: this means

Author's personal copy

that the distance between the transducer and the sample is progressively reduced. Thanks to the piezoelectric effect, the mechanical (ultrasonic) waves are generated and interference is then created between the specular wave (normal ray) and the Rayleigh wave (which propagates on the surface). The ultrasonic signal received by the piezoelectric crystal versus z and reconverted in voltage is then pseudo-periodic and is called the acoustic signature $V(z)$ [34].

From the measurement of the pseudo-periodicity Δz, V_R is deduced using the following relation:

$$V_R = \frac{V_{\text{fluid}}}{\sqrt{1 - \left(1 - \frac{V_{\text{fluid}}}{2.f.\Delta z}\right)^2}} \tag{6}$$

where V_{fluid} is the ultrasonic velocity in the coupling fluid and f is the operating frequency. We recall that this coupling fluid ensures the propagation between the sensor and the sample.

In hot cells, as water is not recommended for safety reasons, we are using methanol. In order to avoid the use of calibration laws between temperature and V_{fluid}, the ultrasonic velocity in the fluid is directly measured as follows: during the defocusing, the specular echo (signal reflected on the surface sample) is acquired. For a length of defocusing equal to z, the time shift of the specular echo between the beginning and the end of defocusing is equal to $2z/V_{\text{fluid}}$. So, we simply measure this time shift (echo sampling and computer analysis with cross correlation method for instance) and V_{fluid} is deduced.

Using high-frequency ultrasonic waves (around 100 MHz), the zone investigated is less than 100 μm, assuming a special signal processing [35].

An acoustic image can also be obtained by recording the amplitude of the signal during an x–y scan and transforming it to false colors. It reveals variations of mechanical properties and subsurface micro-cracks. Such pictures are used to identify zones adequate for $V(z)$ measurements.

2.4. Adaptation of the method to irradiated fuel

When samples are already embedded, echographic measurements are impossible as only one free surface is available. Instead, we have tried to find a way to assess E and G with V_R alone. Indeed for the evaluation of V_R, only one free surface is needed. Putting $X = (V_R/V_T)^2$ and $Y = (V_T/V_L)^2$, using relations (1) and (5), the following equation can be obtained [34]:

$$\frac{X^3}{8(1-X)} + X = \frac{1}{1-\nu} \tag{7}$$

If the Poisson's ratio is known, X can be easily deduced with a computer and V_T calculated using the experimental value of V_R. Then with (5), V_L can be calculated. At last, E and G are deduced with (3) and (4). For uranium dioxide analysis, we have supposed that Poisson's ration was equal to 0.3 or was not very far from 0.3 [32]. This assumption will be checked in this paper for every measurement performed, comparing E and G calculated from V_L and V_R, and from V_R alone, assuming $\nu = 0.3$.

2.5. Device introduced in a hot cell

Following development and steady improvements over the course of 6 years, the experimental acoustic microscope was introduced into one of ITU's hot cells. First data acquisitions on irradiated samples were performed in December 2001 [36]. This device is made of two connected main parts: a mechanical part including a translation stage, micrometric motors, echographic bench, and acoustic focused sensors (for $V(z)$ measurements and imaging) with spherical lens with an aperture angle of 50°, which remains in the hot cell, as well as the electronic remote system, which was installed outside the hot cell. A photography is presented in Fig. 1. In the hot cell, we operated at a frequency around 100 MHz. In fact we have several ultrasonic focused transducers in the cell with bandwidth ranging from 85 to 130 MHz. No influence of frequency (dispersion) exists for E and G evaluation on UO_2 samples because the wavelength used is very small (around 20 μm) compared to sample thickness (around 1 mm). Generally one says that the samples are bulk samples. Then all these sensors can be equally used.

2.6. Samples analyzed

As elastic moduli of the fuel can be influenced by porosity, fission products in solution, fission product precipitates (oxide or metal), gaseous fission products, O/M ratio, defects, dislocation loops, etc. [22], the ultrasonic wave velocity measured with the acoustic microscope generally depends on all of these aforementioned parameters. From an experimental point of view, it is impossible to perform direct measurements on each parameter separately to qualify the method and to check our hypothesis on Poisson's ratio.

Following a review of the literature we have focused our attention on: porosity, grain size, O/M ratio and additives.

Concerning the irradiation effect, very little has been published on the specific effect of irradiation on the ultrasonic velocity. Baranov concludes that "for reasonable burnup the neutron irradiation effect is negligible" [11]. We consider that this conclusion, although logical, is not sufficiently substantiated to be retained. Therefore irradiation effects, together with the fission product effect, are included until further clarification in the "burnup" term.

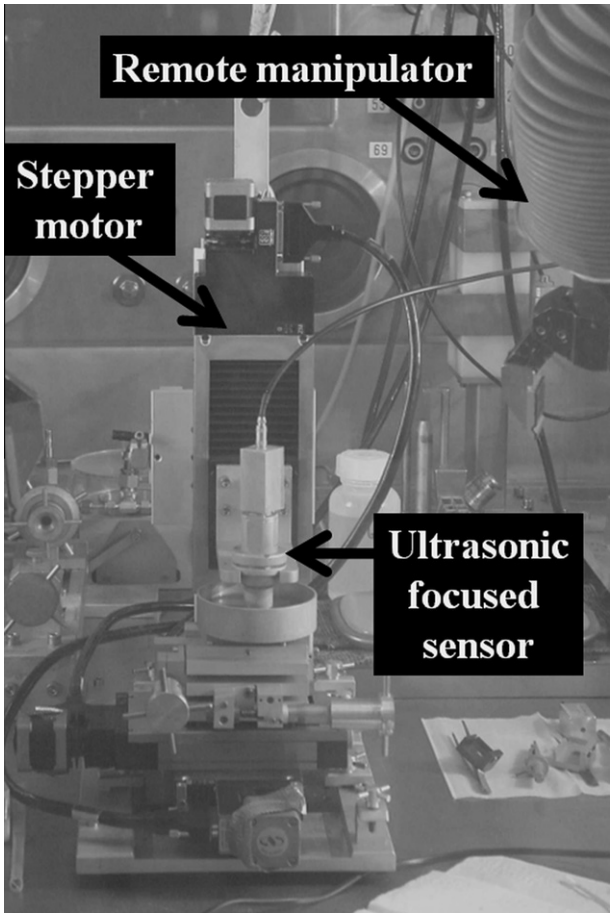


Fig. 1. Photograph of the acoustic microscope operating in ITU hot cell.

Author's personal copy

Previous work conducted by our group has shown that the effect of grain size is only to attenuate the waves but does not influence the wave velocity [33]. Therefore only the parameters porosity, O/M ratio, and global burnup effect are found to influence the ultrasonic wave velocity. Each of these remaining parameters are studied below. The samples used for these parametric studies are presented in the following paragraphs.

2.6.1. Variable volume fraction of porosity and O/M ratio

We used depleted Uranium with 0.3% of ^{235}U and a bulk density of 10.96 g cm^{-3}. Samples were manufactured at the SICN fuel factory (Grenoble, France). The characteristics of the samples provided by SICN were:

- Stoichiometric samples with porosity ranging from 0 to 20% for the evaluation of the porosity effect.
- Stoichiometry ranging from 2 to 2.015 and a constant volume fraction of porosity equal to 2.0(2)% for the measurement of the O/M ratio effect.

2.6.2. SIMFUEL

SIMFUEL (simulated spent fuel) is manufactured to simulate the burnup of irradiated fuel materials from a chemical point of view. It is made from UO_2 powder in which various additives are incorporated. Each of these additives simulates the role of different categories of fission products [37]. For instance, lanthanum (La) simulates the effect of americium (Am) and curium (Cm); cerium (Ce) simulates the effect of neptunium (Np); and neodymium (Nd) plays the role of praseodymium (Pr), promethium (Pm) and samarium (Sm). This technique allows the study of the effect of solid fission products, but not the effect of irradiation defects or of gaseous or volatile fission products. Obviously, the results obtained on SIMFUEL have to be complemented with experiments on irradiated fuel. The samples on which the experiments were performed were manufactured at ITU and at Chalk River (AECL) [38].

2.6.3. Irradiated samples

The first set of irradiated samples was manufactured for the international project "High Burnup Rim Project," which started in 1993. The main goal of this project was to gain a better understanding of the conditions of the high burnup microstructure transformation, the so-called rim structure or "cauliflower" structure, and the evolution of the physical properties of such high burnup structure. Consequently, 182 wafers [UO_2, $(U,Ce)O_2$, $(U,Gd)O_2$ and $(U,Mg)O_2$], were especially manufactured [39]. The initial enrichment was 26% ^{235}U. Because of this high enrichment, high burnups were reached in two and a half years with a relatively flat radial power generation. With such a design the self-shielding effect was restricted, with a limited and uniform plutonium creation across the wafer radius. In addition, each fuel slice was irradiated while sandwiched between two metallic molybdenum disks in order to limit the radial temperature profile. Irradiation temperature and burnup were the two main parameters of the parametric study. A SCRAM performed at the end of the life cycle quenched the sample and enabled us to "freeze" the physical and chemical state "in operation." After extraction, a large number of characterizations were performed by: X-ray, SEM, TEM, electroprobe microanalysis [40,41], and lastly by acoustic microscopy.

The second set of samples was extracted from the CEA N118 fuel rod irradiated in the Belgian Reactor 3 (BR-3) core from 1976 to 1983. The cladding was recrystallized Zircaloy 4, and the fuel consisted of UO_2 standard pellets. The average fuel rod burnup was about 56 GWd/tM, and the axial peak burnup was about 68 GWd/tM. Detailed characteristics of this rod can be found in [42]. A fuel pellet slice with a burnup of about 30 GWd/tM, taken from the bottom part of the N118 rod, was specially prepared with parallel faces.

3. Results

3.1. Parametric study of non-irradiated UO_2

3.1.1. Porosity

The results presented in [43,44] were extended to 20% of porosity. Both the Rayleigh wave velocity and the longitudinal velocity were measured with the acoustic signature method and echography. They yield the following relations:

$$V_L = 5465(1 - 2,05p)^{\frac{2}{3}} \tag{8}$$

$$V_R = 2593(1 - 0,91p - 0,68p^2) \tag{9}$$

where p is the relative porosity volume. The elastic moduli (see Fig. 2) were calculated according to Eqs (1)–(4) and also estimated using V_R alone and assuming $\nu = 0.3$ (called "Eq. (7)" in the graph legend) as presented in Section 2.4. The agreement between the two methods is very good. In Fig. 2, the size of the points represents the accuracy of the measurements. According to Berryman's model [45,46] it can be shown that the Rayleigh wave velocity, and consequently the elastic constants, are very sensitive to the porosity morphology. In Refs. [43,44], members of our group have deduced a pore shape factor equal to 0.4 in the range 1–10% porosity from first measurements on depleted uranium. The new measurements in the range 10–20% enabled us to refine these first results. In this range, the effect of pore morphology is larger. Using both Berryman's model, periodic homogenization methods [47] and models based on minimum contact area, [48,49] we found a pore factor shape equal to 0.25 [32]. Using the periodic homogenization technique, we have found more generalized relations accounting for the pore shape [47]:

$$\frac{E}{E_o} = 1 - (0,36\ln^2(w) + 2) \cdot p \tag{10}$$

$$\frac{G}{G_o} = 1 - (0,28\ln^2(w) + 1.920) \cdot p \tag{11}$$

where E_0 is the intrinsic Young's modulus and w the aspect ratio of a lenticular shape. For a spherical shape, $w = 1$. Then the evolution of E and G is given by:

$$E = 223(1 - 2,69p) \tag{12}$$

$$G = 84(1 - 2,46p) \tag{13}$$

These results (which are in good agreement with Martin's recommendations [21]) are plotted in Fig. 2 with experimental data.

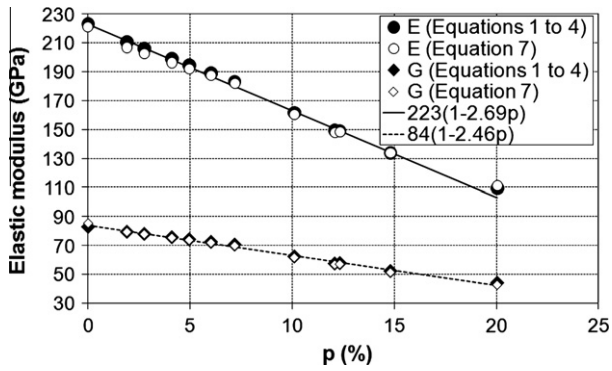


Fig. 2. Elastic moduli E and G of non-irradiated UO_2 versus porosity measured by ultrasonic method.

Author's personal copy

3.1.2. Effect of stoichiometry

Under irradiation, the fission of a uranium atom yields oxide and metallic fission products and theoretically free oxygen. However, it has been observed that in PWR fuels, the oxygen potential variation is not modified very much by burnup increase [50]. This phenomenon, which is still not very well understood, is probably due either to the buffering effect of species such as molybdenum and Zircaloy which become oxidized, or the creation of new cells in the fluorine lattice created from the excess of fission products in solution. In order to obtain reliable conclusions concerning the effect of the O/M ratio on mechanical properties, we have studied hyper-stoichiometric samples.

The ratios between Young's modulus E (extrapolated to 0% porosity with the relationships obtained in the previous paragraph) obtained by acoustic microscopy and $E_0 = 223$ GPa, are reported in Fig. 3, together with the results from several other authors [4,13,14,21,51,52]. Our results are in good agreement with measurements performed by all the previous authors. Here again we have compared the evaluation of E and G with Eqs. (1)–(4) with the result obtained from Eq. (7) and $\nu = 0.3$. The difference between the two approaches is less than 2 GPa, again supporting the direct evaluation of E and G with V_R only.

3.1.3. Effect of additives: Study of simulated fuel

Some samples were prepared with two parallel faces but most of them were embedded. On these latter samples, Eq. (7) and $\nu = 0.3$ was applied, as echography was not applicable. Here again this points are called "Eq. (7)" in the graph legend. In Fig. 4 we report Young's modulus as a function of the simulated burnup. The evolution of the shear modulus is not reported but the same trend was observed. The small difference between the moduli measured (with V_L and V_R) and the moduli estimated using Eq. (7) shows that our approximation, assuming a small variation of Poisson's ratio ν, is still correct for the study on the effect of additives. Some of the AECL samples contained 4, 7 or 11 additives for the same simulated burnup, but no significant impact on the number of fission products on the elastic moduli was observed. The global trend is a decrease of the elastic moduli by about 25% from 0 to 100 GWd/tM and then a stabilization beyond this limit when the solubility threshold is reached. Although only a few samples have been studied at low simulated burnup, the elastic properties seem to start decreasing from around 30 GWd/tM.

3.2. Analysis of high burnup fuel: HBRP and N118 samples

Most of the samples available for acoustic non-destructive measurements were those only embedded for optical and SEM analysis. None of the double-faced samples were available any longer. In order to check Eq. (7) and the hypothesis on Poisson's ratio, on one irradiated sample, we used the fuel pellet slice with a burnup of about 30 GWd/tM, taken from the bottom part of the N118 specially prepared with parallel faces. Using both echography and acoustic microscopy, an elastic modulus $E = 182$ GPa was measured. Using the approximation on Poisson's ration and Eq. (7), Young's modulus was estimated to be 180 GPa. Consequently, the hypothesis of a low variation of Poisson's ratio appears to be valid for irradiated materials. It was impossible to perform further tests because preparing the necessary quantity of 1 mm parallel faced irradiated samples was too difficult with the available irradiated samples.

For the overall set of measurements, Young's modulus was deduced from the V_R value only using Eq. (7) and plotted against the burnup. In Fig. 5 a typical $V(z)$ on a 61 GWd/tM is reported in order to demonstrate the good quality of the signal acquired: the pseudo periodicity is clear and consequently V_R easily evaluated. Results are given in Fig. 6 together with the results obtained on SIMFUEL. Error bars are not reported for more clarity but these elastic moduli are given with an error of ±5 GPa on irradiated samples. The shear modulus shows a similar trend as Young's modulus. In this graph, a large number of data is reported, and at first sight the data are scattered fairly broadly. This is due to the influence of other parameters such as the average porosity volume, pore shape and pore size but also the location of fission products, strongly related to the local temperature history.

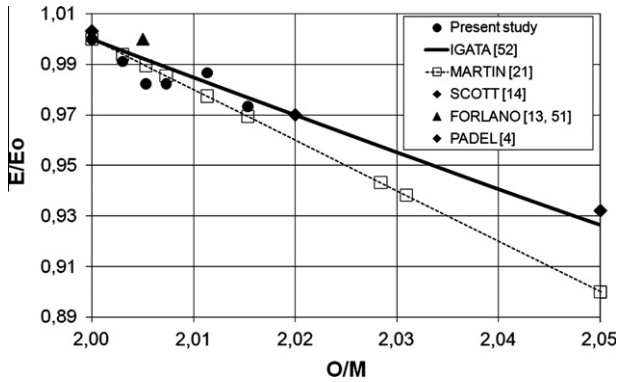


Fig. 3. Effect of the O/M ratio on Young's modulus on uranium dioxide.

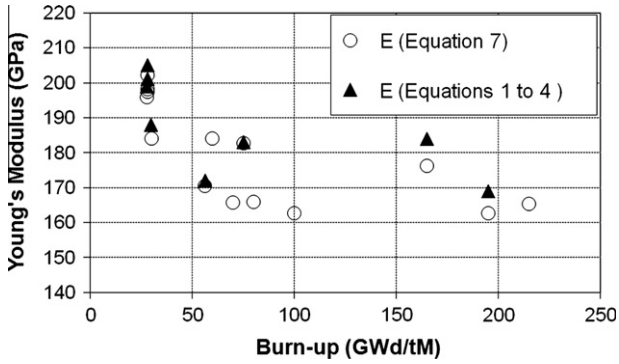


Fig. 4. Evolution of Young's modulus versus burn-up on SIMFUEL samples.

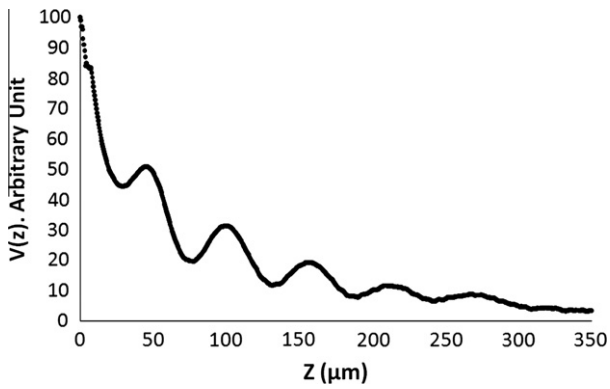


Fig. 5. Typical $V(z)$ acquired on irradiated sample (61 GWd/tM).

However, a global trend is noticeable, and two important conclusions can be drawn concerning the global mechanical properties of the fuel:

- A decrease of 25% of the elastic moduli between 0 and 100 GWd/tM.
- A similar behavior of SIMFUEL and irradiated fuel.

Author's personal copy

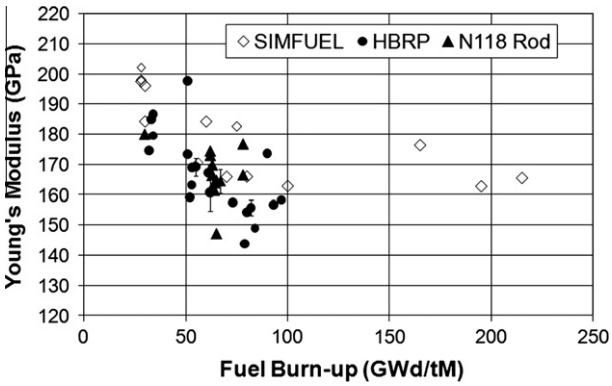


Fig. 6. Young's modulus versus burn-up – Measurements conducted on the HBRP samples, the N118 fuel rod samples and the SIMFUEL samples with acoustic microscopy.

As mentioned above, the degradation of these elastic properties has several causes: modification of the material porosity volume, accumulation of fission products in substitution or interstitial position, accumulation of ceramic and metallic precipitates, modification of the oxygen sub-lattice, and global accumulation of irradiation defects.

In addition, the consistency of the data acquired on irradiated UO_2 samples and on SIMFUEL samples show that fission products play an important role in the evolution of the elastic properties and that irradiation defects have a smaller effect on the elastic properties. In fact some of the HBRP samples contained a small amount (3%) of Gd. The distinction between pure UO_2 samples and the Gd doped one was not made in Fig. 6. But it can be noticed that a small decrease was observed for doped samples (around 10 GPa) which is in agreement with the literature [18,19].

4. Discussion

At ITU, an alternative method to assess the irradiated fuel elastic properties has been tested: Knoop indentation. This characterization performed by Pujol et al. has been reported in Ref. [23] and did not agree with results obtained by acoustic microscopy. For Knoop indentation, the hardness-to-elastic-modulus (H/E) ratio is determined according to its proportionality to the contraction ratio of the diagonals of an asymmetric indentation (Knoop) after load release. The E values are then derived from a measurement of the hardness by Vickers indentation. The Knoop indentation method coupled with Vickers hardness is widely used, and sometimes discrepancies with other methods are reported in the literature [53–55]. In order to obtain a better interpretation of these differences, a new Knoop indentation campaign performed on irradiated fuel samples (63 and 80 GWd/tM) and reported in ITU's annual report [56] provided different results. It was found to be 170 and 150 GPa, respectively. With these new values the data obtained with the Knoop method fit perfectly with data from acoustic microscopy. The explanation is that the value taken from the calibration curve "hardness/elastic modulus" was previously taken to be equal to 0.026 for both irradiated and non-irradiated fuel. In fact this ratio changes with burnup and reaches values of 0.054 at 63 GWd/tM and 0.056 at 80 GWd/tM. As explained in Ref. [57], the origin of this variation is unexplained and continues to be investigated.

Although the recent results from ITU using the Knoop indentation method seem to have alleviated the problem of discrepancies in the elastic moduli measured on irradiated fuels, differences observed in simulated fuel remain and have to be understood and reduced. Therefore, further analysis of the experimental methods, their limits and procedures of application have to be carried out. This analysis needs to be based on a program of cross-examinations of different types of fuel samples.

5. Conclusions and perspectives

During this study, many goals have been achieved. An acoustic microscope has been installed in a hot cell at the Institute for Transuranium Elements in Karlsruhe and adapted to irradiated fuel investigation. The method has been validated on non-irradiated fuel for the main parameters which evolve during irradiation. All the results obtained on non-irradiated fuel with acoustic microscopy were in good agreement with the literature data. The elastic constants of irradiated fuel have been measured from 0 to 100 GWd/tM. The elastic data acquired and presented in this paper are the very first collected on irradiated fuel and are of great interest for modeling. In November 2010 a new version of the electronics hardware was installed on the microscope and will lead to even more rapid and accurate measurements.

Acknowledgments

First we would like to address our thanks to HBRP (High Burnup Rim Project) for their invaluable cooperation, for allowing the use of the disk specimens, and for providing irradiation data.

The authors are grateful to J.-P. Glatz, whose help was invaluable in carrying out the experimental campaigns at ITU, to R. Schreiber from ITU, who installed the experimental device in a hot cell, to J.M. Gatt from CEA Cadarache for his help concerning the elastic properties of porous media, to G. Carlot (CEA Cadarache), who prepared the AECL samples, and to R. Verral, who provided the AECL SIMFUEL.

References

[1] J.T.A. Roberts, Y. Ueda, J. Am. Ceram. Soc. 55 (1972) 117–124.
[2] J.P. Panakkal, J.K. Ghosh, J. Nucl. Mater. Sci. Lett. 3 (1984) 835–836.
[3] NUREG/CR-6150. MATPRO. A Library of Materials Properties for Light-Water-Reactor Accident Analysis, The SCDAP/RELAP5 Development Team, 1997.
[4] A. Padel, C. de Novion, J. Nucl. Mater. 33 (1969) 40–51.
[5] J. Belle, B. Lustman, Properties of UO_2, in: Proceedings of Fuel Elements Conference, Paris, France, 18–23 November 1957, Report TID-7546, USAEC, Washington, DC, USA.
[6] A.R. Hall, J. Nucl. Mater. 37 (1970) 314–323.
[7] J. Boocock, A.S. Furzer, J.R. Matthews, The Effect of Porosity on the Elastic Moduli of UO_2 as Measured by an Ultrasonic Technique, AERE-M 2565, September 1972.
[8] J.R. Matthews, Mechanical Properties and Diffusion Data for Carbide and Oxide Fuels, Ceramics Data Manual Contribution, AERE-M2643, 1974.
[9] A.W. Nutt, A.W. Allen, J.H. Handwerk, J. Am. Ceram. Soc. 53 (1970) 205–209.
[10] C. de Novion et al., Nucl. Metal. 17 (1970) 509–517.
[11] V.M. Baranov et al., Sov. Atom. Energy 40 (1976) 37–39.
[12] M.O. Marlowe, A.I. Kaznoff, J. Am. Ceram. Soc. 53 (1970) 90–99.
[13] R.J. Forlano, A.W. Allen, R.J. Beals, J. Am. Ceram. Soc. S0 (1967) 93–96.
[14] .K. Scott, A.R. Hall, J. Williams, J. Nucl. Mater. 1 (1959) 39–48.
[15] K. Yamada, S. Yamanaka, T. Nagawa, M. Uno, M. Katsura, J. Nucl. Mater. 247 (1997) 289–292.
[16] M.O. Marlowe, J. Nucl. Mater. 33 (1969) 242–244.
[17] M.O. Marlowe, A.I. Kaznoff, in: O.L. Kruger (Ed.), Proceedings of the International Symposium on Nuclear Fuels, 1969, pp. 90–99.
[18] R.H. Watson, NFIR-Properties of the Urania–Gadolinia System (Part 2). NFIR-RP04 Mars 1987 (Final Report).
[19] M. Hirai, in: Proceedings of Fall Meeting of Atomic Energy, Society of Japan, October 2–5, Sendai, Japan, F58, 1985.
[20] K. Kurosaki, Y. Saito, M. Uno, S. Yamanaka, J. Nucl. Mater. 350 (2006) 203–207.
[21] D.G. Martin, High Temp. – High Press. 21 (1989) 13–24.
[22] D.R. Olander, Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, TID-26711-P1, 1976.
[23] M.C. Pujol, M. Idiri, L. Havela, S. Heathman, J. Spino, J. Nucl. Mater. 324 (2004) 189–197.
[24] D. Laux, G. Despaux, D. Baron, J. Spino, Mechanical characterization of irradiated fuel materials with local ultrasonic methods, in: Proceedings of the 7th International Conference on CANDU Fuel, Kingston, Ontario, Canada, September 23–27, 2001.

Author's personal copy

[25] H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier, Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides, Paris 5ième: Eyrolles CEA, Série Synthèses, 670 p.
[26] G.S. Kino, Acoustic Waves, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 07632, 1987.
[27] D. Royer, E. Dieulesaint, Ondes élastiques dans les solides, Tome 1. Propagation libre et guidée, Enseignement de la Physique, Masson, 1996.
[28] J. Sirven, Les ondes: du linéaire au non linéaire, Masson Sciences, Dunod, 2000.
[29] R. Truell, C. Elbaum, B. Chick, Ultrasonic Methods in Solid State Physics, Academic Press, New York and London, 1969.
[30] C.H. Schilling, J.N. Gray, Nondestructive Evaluation of Ceramics. Ceramic Transactions, vol. 89, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1998.
[31] I.A. Viktorov, Rayleigh and Lamb Waves, Plenum, New York, 1967.
[32] D. Laux, Caractérisation mécanique de combustibles nucléaires à fort taux de combustion par méthodes micro-acoustiques, PhD thesis presented in University Montpellier II, 18 October 2002.
[33] D. Laux, B. Cros, G. Despaux, D. Baron, J. Nucl. Mater. 300 (2002) 192–197.
[34] G.A.D. Briggs, Acoustic Microscopy, Clarendon press, Oxford, 1992.
[35] D. Laux, G. Despaux, F. Augereau, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 17 (2002).
[36] ITU Activity Report 2001 (EUR-20252), Highlights 2001, Innovative Acoustic Measurements of Elastic Modulus on Irradiated LWR-Fuels.
[37] H. Kleykamp, J. Nucl. Mater. 131 (1985) 221–246.
[38] P.G. Lucuta, R.A. Verrall, J. Nucl. Mater. 178 (1991) 48–60.
[39] Hj. Matzke, V. Meyritz, K. Richter, C. Fuchs, Technical Report, HBRP Report 1, Fabrication of Fuel Discs for the IFA-601-Irradiation (1994), ITU Karlsruhe, 1994.
[40] Final Report of High Burnup Rim Project (HBRP), 16 February, 2001. Report Nr HBRP 5, European Commission, Directorate-General JRC, Joint Research Centre, ITU, Material Research, Confidential, Karlsruhe, November 17, 2000.
[41] M. Kinoshita, T. Sonoda, S. Kitajima, A. Sasahara, T. Kameyama, T. Matsumura, E. Kolstad, V.V. Rondinella, C. Ronchi, J.-P. Hiernaut, T. Wiss, F. Kinnart, J. Ejton, D. Papaioannou, Hj. Matzke, High burnup Rim project: (III) Properties of Rim-Structured Fuel, 2004 International Meeting on LWR Fuel Performance, Hyatt Regency Orlando International Airport, Orlando, Florida, September 19–22, 2004.
[42] Technical Report, Institute for TU Elements, Joint Research Centre European Commission, Post Irradiation Examination of Fuel Rods BR3-N118, Contract: T20L14/7B2711/RNE456 between Euratom and EDF.
[43] V. Roque, B. Cros, D. Baron, P. Dehaudt, J. Nucl. Mater. 277 (2000) 211–216.
[44] V. Roque, D. Baron, J. Bourgoin, J.M. Saurel, J. Nucl. Mater. 275 (1999) 305–311.
[45] J.G. Berryman, J. Acoust. Soc. Am. 68 (1980) 1809–1819.
[46] J.G. Berryman, J. Acoust. Soc. Am. 68 (1980) 1820–1831.
[47] J.M. Gatt, Y. Monerie, D. Laux, D. Baron, J. Nucl. Mater. 336 (2005) 145–155.
[48] A.K. Mukhopadhyay, K.K. Phani, J. Mater. Sci. 33 (1998) 69–72.
[49] A.K. Mukhopadhyay, K.K. Phani, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 29–38.
[50] H.J. Matzke, J. Nucl. Mater. 223 (2000) 1–5.
[51] R. Forlano, A.W. Allen, R.J. Beals, J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 192–195.
[52] N. Igata, K. Domoto, J. Nucl. Mater. 45 (1972) 317–322.
[53] J.P. Singh, M. Sutaria, M. Ferber, Ceram. Sci. Proc. 18 (1997) 191–200.
[54] K. Hirao, M. Tomazawa, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 497–502.
[55] M.V. Swain, R.C. Bradt, Nano and Micro Hardness of Single Crystal Yttrium (YAG) on {1 1 1} Plane, in: C. Bradt, C.A. Brokes, J.L. Routbort (Eds.), Plenum Press, New York, 1995.
[56] J. Spino et al., ITU Annual Report, 2005.
[57] J. Spino et al., ITU Annual Report, 2006.

Author's personal copy

Food Biophysics (2013) 8:233–239
DOI 10.1007/s11483-013-9291-6

ORIGINAL ARTICLE

Shear Viscosity Investigation on Mango Juice with High Frequency Longitudinal Ultrasonic Waves and Rotational Viscosimetry

Didier Laux · Marc Valente · Jean-Yves Ferrandis · Najat Talha · Olivier Gibert · Alexia Prades

Received: 7 January 2013 / Accepted: 8 April 2013 / Published online: 5 May 2013
© Springer Science+Business Media New York 2013

Abstract Ultrasonic velocity and attenuation measurements were performed on mango juices at 25 MHz in order to estimate longitudinal viscosity. Juices were extracted from fruits, removed periodically from fruit batches undergoing ripening for 3 weeks under controlled conditions. The correlation between longitudinal viscosity and apparent dynamic shear viscosity, obtained from flow tests, showed that up to 12–13 wt.% of Soluble Solids Content (SSC), the juices presented a Newtonian behavior. In this case the relation between longitudinal viscosity measured by ultrasound and shear viscosity measured by flow tests was very simple leading to the conclusion that ultrasound could replace rotating viscosimeters for specific applications. Over this limit, the results were also clearly correlated but the correlation depended on the shear rate because of the shear thinning behavior of the juices certainly due to soluble pectins. The use of longitudinal ultrasonic waves as a tool for viscosity determination on large batches of samples is discussed at the end of this communication.

Keywords Ultrasound · Mango juice · Viscosity · Soluble Solids Content · Shear Thinning

D. Laux (✉) · J.-Y. Ferrandis
Institut d'Electronique du Sud, UMR 5214, Université Montpellier II / CNRS, Place E. Bataillon, CC 082,
34095 Montpellier, France
e-mail: didier.laux@univ-montp2.fr

M. Valente · N. Talha · O. Gibert · A. Prades
CIRAD, UMR Qualisud, TA B-95/16 - 73 Rue JF Breton,
34398 Montpellier, France

Introduction

Ultrasonic investigation of food properties is a very important subject which has been widely studied. The growing interest for high frequency approaches these last two decades is essentially due to large progress in data acquisition, electronics, and signal processing. Bibliography concerning the subject is enormous but one can refer to some very relevant works [1–5] made by Saggin, Coupland, Garbolino and Ziegler. They used both longitudinal or shear waves in order to correlate longitudinal velocity, longitudinal or shear reflectance to food composition or processing. In these works, correlations to "classical" rheology measurements are also proposed. Furthermore, McClements and coworkers studied the ultrasonic velocities in sugar solutions and fruit juices in great detail [6, 7]. A very good overview can be found in Povey's book where McClements and Povey describe classical ultrasonic methods for food properties investigation in a simple and rapid manner [8]. The most recent review concerning the subject has been written by Awad and co-workers [9].

Looking into the details of these studies, one can notice that ultrasonic attenuation of longitudinal waves in food investigation is generally used for particles sizing in emulsions but is less used for detailed rheological behavior analysis.

As mentioned by Dukhin and Goetz [10], shear ultrasonic attenuation is preferred but is so high that it is never directly measured in liquids even if it is easily linked to rheological shear modulus. On the other hand, longitudinal attenuation is simply accessible but can be due to several processes and the link between longitudinal attenuation and rheological behavior is not as simple as one can think. So, for juice

Author's personal copy

investigation, scientists are generally focusing their attention on ultrasonic velocity [11, 12].

On whole mango fruit work has already been done by Mizrach [13, 14], but to our knowledge, few results exist on mango juice [15, 16]. In their work, Singh and Eipeson [15] worked on clarified and free from soluble pectins mango juices. They observed a Newtonian behavior and they recalled that, for pulp, the behavior was not the same.

Our work aimed to give complementary results on centrifuged raw mango juice using longitudinal ultrasound as a tool for rheological behavior investigation.

In this study we propose to use ultrasonic longitudinal waves and to show that if the frequency, the sensor, and the signal processing are well chosen it is possible, under some assumptions to estimate the shear viscosity of juices or sugar solutions. The preliminary work on (water / sucrose) mixtures, will be used to qualify the experimental protocol. In a second time the approach will be applied on mango juices.

The approach is not novel, has been successfully applied by Dukhin and Goetz [10] on various chemical products but has not been previously applied to fruit juices in the literature. Therefore, it has practical applicability given the online process control abilities of ultrasonic sensors in a non-destructive and food-grade manner.

At last, regarding works of Greenwood et al. [17], who performed both ultrasonic and flow tests, on binary sucrose / water solutions using shear reflectance in order to estimate shear viscosity, the agreement between flow tests and ultrasonic tests was correct except for small amount of sugars (< 20 %). Such an element is not surprising, considering the fact that for small amount of sugar the reflection coefficient at an interface ultrasonic sensor / sucrose solution is quite equal to one. So, our paper also aimed to demonstrate that ultrasonic longitudinal rheology method based on velocity and attenuation to estimate the shear viscosity is preferable for small amount of sugar and so for juice investigation.

Materials and Methods

Fruit Ripening and Juice Preparation [18]

Fruit Ripening

Two batches of Kent variety (respectively 41 and 25 fruits) and one of Keitt variety (42 fruits) were purchased from a mango producer in the province of Andalusia, Spain. Fruits were picked during the growing season 2010 either at the beginning or the end of the harvesting period. Fruits were harvested at their commercial maturity stage ("hard green"). The fruits of each batch were split into different cardboards which were placed into a ripening chamber (Binder KBF 720) of 720 L. Temperature and humidity were respectively set to 22 °C and 80 % RH for the 3 weeks that necessitated the complete softening of all the fruits. Five to six fruits were periodically drawn at random every 2 or 3 days and analyzed in order to get fruits having a wide range of fruit maturity.

Juice Preparation

After peeling and cutting, all the pulp pieces were introduced into a juicer (Whole Fruit Juicer LTK7189) to separate juice from solid pulp fraction. The resulting juice was then centrifuged (Avanti-JE, Beckman Coulter Inc.) during 15 min at 10,000 rpm (g-force ranging from 5,000 to 15,000) in order to remove cell debris and small particles from the clear supernatant. The supernatant samples were collected and frozen to be later analyzed. Soluble solids content (SSC in wt. %) recorded as °Brix was measured by refractometry at 20 °C by using a handheld digital refractometer, Atago (Tokyo, Japan) ranging from 0.0 to 33.0 °Brix.

Flow Tests with a Rheometer

Apparent shear viscosity measurements were carried out using a Physica MCR301 Rheometer (Anton Paar, Germany) equipped with a Couette flow measuring cell (Ref. DG27/T2000/SS). Sample temperature was achieved at 20 ±0.1 °C using a Peltier system and a fluid circulator Viscotherm VT 2 controlled directly from the Physica MCR. After 5 min of thermal stabilization, each 11 mL sample was submitted to a flow test in the 10 to 400 s^{-1} shear rates range.

Ultrasonic Method: Protocol, Signal Processing [19]

Starting from an arbitrary distance z_o (along a vertical axis) between an ultrasonic plane transducer generating longitudinal waves and the bottom of a tank containing the juice, the distance between the sensor and the bottom of the container was gradually reduced using a high resolution stepper motor. At each step, the ultrasonic echo on the bottom of the container after propagation in the juice was acquired with a GPIB / USB interface. At the end of the experiment we obtained a number of n echoes corresponding to n distances z between the sensor and the bottom of the container. As the distance was reduced during each step of the measurement, the time of flight (time needed to propagate in the juice) of successive echoes was also reduced. In addition, the amplitude of the echoes grew during the experiment because the distance was reduced and the ultrasonic signal propagated on a smaller distance in the absorbent juice. On a practical point of view, we worked with a 25 MHz Panametrics VM 324-SM sensor excited

Author's personal copy

with a Sofranel Panametrics 5,800 pulse generator. All the displacements were ensured with a Microcontrol© stepper motor with an accuracy of ±1 μm. The echoes were displayed on a LT374M Lecroy© oscilloscope. For each echo 20,000 points were acquired with a time base of 0.5 μs leading to a sampling step of 0.25 ns and a sampling frequency of 4 GHz. For each experiment the total motor displacement was 6 mm and we acquired 30 echoes in 30 steps. At each step the motor was stopped, and the echo (averaged 256 times with the oscilloscope) was acquired. So at each step the acquisition time is around 4 s. The system (juice - container - sensor-motor) was put in a Binder KB 53 incubator in order to obtain a very good temperature regulation at 20±0.1 °C.

Since juices and sugar solutions are viscoelastic materials, all the ultrasonic parameters can depend on frequency. Hence, one has to extract the elastic parameters for a unique frequency. The ultrasonic transducer used is efficient from 20 to 30 MHz with a central frequency of 25 MHz. So, the following signal processing has been used to extract all the information for the 25 MHz frequency. In a first step the Fast Fourier Transform (FFT) of each echo acquired was performed leading to the modulus and the phase of the FFT. Let (A) be the amplitude of the FFT modulus for the chosen frequency (f). We plotted 20.Log(A) versus the distance z. Then the slope is equal to $-2.\alpha_{dB}$ were α_{dB} is the attenuation in $dB.m^{-1}$. For the frequency (f) we also plotted the FFT phase divided by $2\pi f$ versus z. The slope of this linear trend is then equal to $2/V_L$ where V_L is the longitudinal velocity. The time needed to perform the measurement and the signal processing is around 2 min and so, this approach is very interesting for large batches of samples analysis or for samples which could rapidly evolve.

Theoretical Aspects: Longitudinal and Shear Viscosity Estimation from Ultrasonic Data

Ultrasonic attenuation observed in liquids is caused by many factors: viscous losses, losses due to thermal conductivity, diffraction due to non-infinite dimensions of the ultrasonic transducer, scattering by small particles in suspension [20, 21]. Losses due to thermal conductivity are negligible but for diffraction and scattering losses, the choice of frequency is fundamental. If the frequency is too low given the size of the sensor, the diffraction losses will predominate over viscous losses. If the frequency is too high, losses due to particle diffusion is so high that the estimation of small viscosities can become tricky. A frequency around 25 MHz was chosen because, given the size of transducer (6 mm diameter) one can demonstrate [22] that diffraction losses are negligible, which provides a direct measurement of the attenuation without having to correct the sensor effect. Furthermore, using the areas defined by Povey [8], if scatters are less than ten microns, the measurement is performed in "long wavelength region" and, in this case, scattering by particles are negligible. This allows working on centrifuged juice samples instead of juice samples obtained from filtering through membranes which makes the experimental protocol simpler.

On a theoretical point of view [10], in order to take into account damping, the ultrasonic displacement (u) of a monochromatic wave of frequency (f) propagating in (z) direction can be written as: $u \sim e^{-\alpha z} e^{j(\omega t - kz)}$. In this expression, ($\alpha$) is the ultrasonic wave attenuation (longitudinal or shear), (ω) the radial frequency ($\omega=2\pi f$), $k=\omega/V$ where (V) is the velocity (shear or longitudinal) of the mechanical wave. This is generally re-written as $u \sim e^{j(\omega t - k^* z)}$ with $k^*=(\omega/V)-j\alpha$. Then, if k* is defined with the help of a complex velocity as $k^*=\omega/V^*$, on can define a complex elastic modulus as ρV^{*2} where (ρ) is the density. If we consider a shear wave, $V=V_s$ and the modulus will be the shear modulus $G^*=G'+jG''$. If now we take a longitudinal wave, $V=V_L$ and α_L represents the longitudinal attenuation. So, the modulus is a longitudinal elastic modulus called M* and equal to $M'+jM''$.

Such an approach is not new and has been first introduced by Litoviz et al. [23–25] or Piccirelli et al. [26]. By analogy with the definition of the shear viscosity $\eta_s(\omega)=G''/\omega$, the longitudinal viscosity is defined as:

$$\eta_L = \frac{M''}{\omega} \tag{1}$$

For longitudinal waves, the attenuation is generally small in liquid [10, 21] and one can demonstrate that the longitudinal viscosity is simply expressed by:

$$\eta_L \sim \frac{2\alpha_L \rho V_L^{\,3}}{(2\pi f)^2} \tag{2}$$

The details of calculations can be found in the works of Dukhin and co-workers [10].

In this relation, one has to keep in mind that α_L is expressed in m^{-1} (or Neper). The link between α_{dB} (measured) and α_L is $\alpha_{dB} = [20/\ln(10)].\ \alpha_L$.

When viscosity is not frequency dependant (Newtonian liquids) it can be demonstrated [10, 23–26] , that this longitudinal viscosity can be linked to the apparent shear viscosity (dynamic shear viscosity) thanks to the following relationship:

$$\eta_L = \eta_b + \frac{4}{3}\eta_s, \tag{3}$$

where η_s is the "classical" dynamic shear viscosity, η_b is the bulk viscosity and is generally proportional to η_s. So, let's write $\eta_b=\Delta\eta_s$. The factor Δ is generally ranging between 1 and 3. For instance [10, 21, 25, 27] for water, (Δ) is around 3 and is equal to 1 for glycerol. But it seems [10] that this rule is not universal and for specific liquids (Δ) could be greater.

Author's personal copy

Results and Discussion

Ultrasonic Investigation of Water/Sucrose Mixtures

As (water / sucrose) mixtures are generally simple models for juice representation in a very first approximation [11] we decided to investigate such mixtures. According to Greenwood et al [17]. who performed both ultrasonic and flow tests, such binary solutions behave as Newtonian liquids up to 60 wt.%. After velocity and attenuation measurements, the longitudinal viscosity was calculated with the relationship (2). For density we used the relationship given by Contreras et al [11]. We have decided to work with small volumes (around 1 ml) in order to validate the method for small amount of juices. Such a point is important when many analyses (physical, chemical…) have to be performed. Consequently the total displacement of the sensor is small and for low sugar contents the variation of amplitude is very small. Hence the accuracy on longitudinal viscosity estimation with ultrasound was ±0.9 mPa.s. This accuracy could be largely improved with higher volumes because in this case the propagation distance would be higher, leading to a bigger attenuation and to a better accuracy on its evaluation. In Fig. 1 we have plotted the measured longitudinal viscosity of (water / sucrose) solutions versus their shear viscosity given in literature [17, 28, 29]. From 0 to 40 wt.% we observed a clear proportionality validating the Newtonian behavior of the solution. Over 40 %, the linear trend was not verified. So, we decided to work between 0 and 40 wt.%. The adjustment gave $\eta_L = (4.39)\eta_s$ (see Eq. 3), leading to Δ= 3.05±0.09. So, for (water / sucrose) mixture up to 40 wt.% one can take Δ=3 (as for water) in order to deduce η_s from η_L. The fact that we found Δ=3 as for water means that the internal structure of the fluid was not modified in depth and justified the term of "light liquid" used by Greenwood et al. [17]. for their binary mixtures of (water / sucrose). We think that the discrepancies observed up to 40 % in our case could reveal a beginning of non Newtonian behavior.

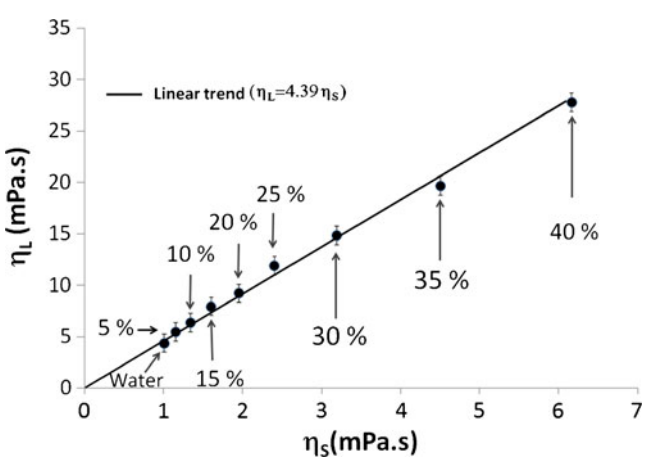


Fig. 1 Longitudinal viscosity estimated with the ultrasound method versus shear viscosity (from bibliography) of (water/sucrose) mixtures in the range 0–40 wt.%

Ultrasonic Velocity Versus Soluble Solids Content

The evolution of ultrasonic longitudinal velocity at 20 °C versus SSC of mango juice is reported Fig. 2. For water we found 1,482±2 m.s^{-1}. Such a result was in good agreement with the value recommended for water by Briggs [27]. For mango juices, accuracy was also 2 m.s^{-1} leading to the conclusion that the variability observed Fig. 2, for a chosen SSC, was not due to the experimental protocol but due to juices composition changes. On a qualitative point of view one can observe that for SSC greater than 12–13 % the slope of the plot - velocity vs. SSC- was higher than the one observed for SSC lower than 12–13 wt.%. According to Contreras et al. [11] if the numbers and type of sugars are exactly known, the link between velocity and composition is correct. In the case of real juices, extracted from fruits from various stages of ripening, it can be more difficult [30] because other substances such as soluble pectins can highly influence the results. Furthermore as soluble pectins have got a very big influence on viscosity it seems natural to examine ultrasonic attenuation which is linked to viscosity. This is the reason why we decided to focus our attention on attenuation . The velocity analysis will remain here qualitative. The main conclusion of the data behavior observed in Fig. 2 was that it seemed that after 12–13 wt.% of SSC, another parameter which is not a simple sugar included in SSC was influencing the data.

Attenuation Versus Soluble Solids Changes and Viscosity Evaluation

Figure 3 shows the plot of attenuation in dB.m^{-1} versus soluble solids content for all the juice samples. For water,

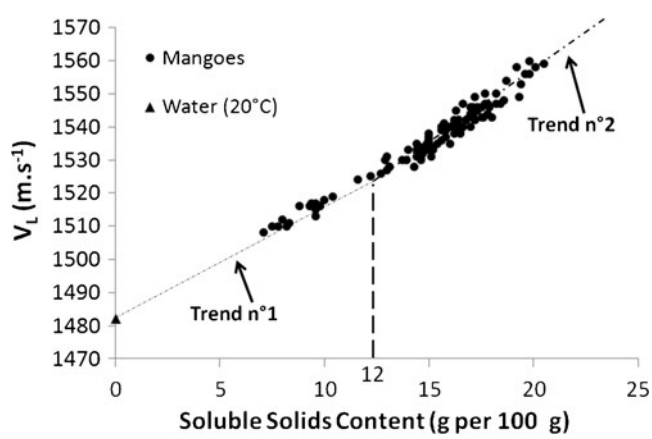


Fig. 2 Ultrasonic longitudinal velocity in mango juice versus Soluble Solids Content

Author's personal copy

we found 148 dB.m^{-1} which was in line with value recommended by Briggs [27]. Attenuation measurements are given with a mean accuracy of ±30 dB.m^{-1}. Here again, two major zones were clearly defined. From 0 to 12–13 wt.% SSC, attenuation was not increasing a lot. Above 12–13 wt.% SSC, the variability was very high and for a given SSC, attenuation could be multiplied by a factor two depending on the sample analyzed. Regarding these results and considering that changes in attenuation mainly result from the effect of viscosity in our juices, soluble pectic substances occurring during the ripening of mangoes, due to pulp softening and cell walls changes [31], and which are known to dramatically increase the viscosity, can be suspected to be the cause of this dispersion.

In order to go further in these investigations, and to confirm that the high variability were really due to juice composition and not to another parameter (for instance scattering by small particles), flow tests were performed for the selected samples reported in Fig. 3. In particular, two samples having SSC=18 % and 19.8 % can seem outlier and the results with flow tests will be very interesting. The selected samples for flow tests were chosen in such a way that, for a given SSC, they covered the variability observed on the measured attenuation with ultrasound. For samples with SSC less than 13 % the behavior was Newtonian. On the contrary, over 13 % SSC all the samples analyzed for shear rates between 10 and 400 s^{-1} exhibited a shear thinning behavior confirming the role played by soluble pectic substances. Examples of plots of apparent shear viscosity versus shear rate are presented in Fig. 4 for various mango juices with a SSC ranging from 7 to 19.8 %.

To give a link between ultrasonic approach and flow tests we have plotted for all selected samples the longitudinal viscosity estimated with ultrasound versus apparent viscosity measured with flow tests. Figure 5 is devoted to Newtonian selected samples. One can observe that the 6 points are not very far from the line η_L=4.39η_s (model for water / sucrose mixtures), but a better adjustment led to η_L=

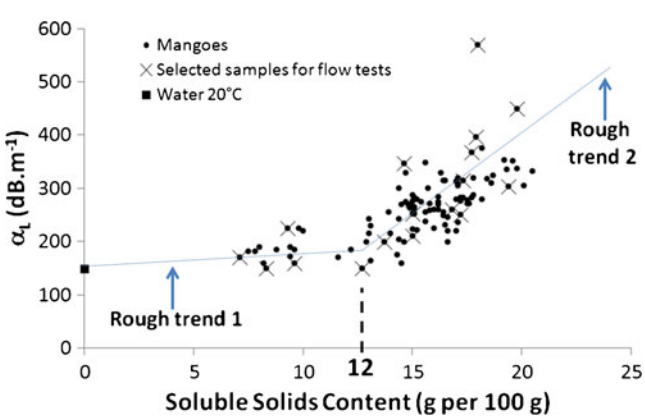


Fig. 3 Ultrasonic longitudinal attenuation in mango juice versus Soluble Solids Content

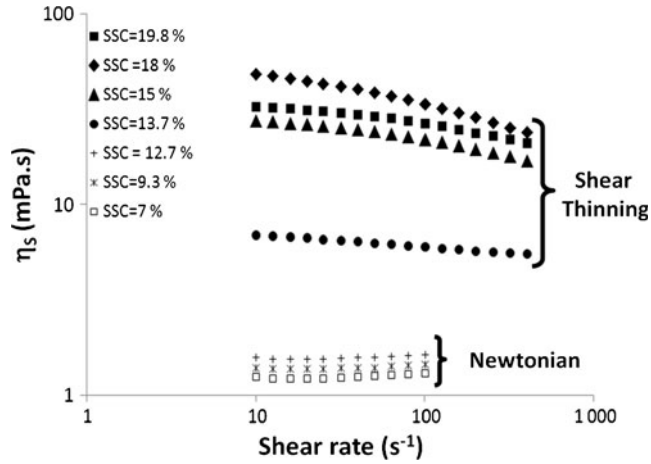


Fig. 4 Apparent shear viscosity estimated with flow test versus shear rate for some selected samples

3.96η_s, giving a value of Δ=2.63±0. With this value of Δ, it is possible to estimate the shear viscosity from ultrasound via the calculation of the longitudinal viscosity with a maximum error of 15 % compared to the value given by flow tests.

For the samples having a shear thinning behavior, the shear rate has to be taken into account. In Fig. 6 we have reported the longitudinal viscosity versus the apparent shear viscosity for shear rates of 10 s^{-1} and 400 s^{-1}. It is clear on this graph that for the two shear rates the two types of viscosities could be linearly correlated. Two linear regressions are proposed on this graph. As shear rate increased the global trend seemed to tend to the Newtonian behavior represented by η_L=3.96η_s.

Hence in a first time, longitudinal viscosity could be directly used to follow the evolution of a juice for instance here versus SSC. Secondly, as ultrasonic and flow viscosities were linearly correlated, the variability observed on longitudinal viscosity was also observed on shear viscosity and was not due to an experimental artifact but to mango

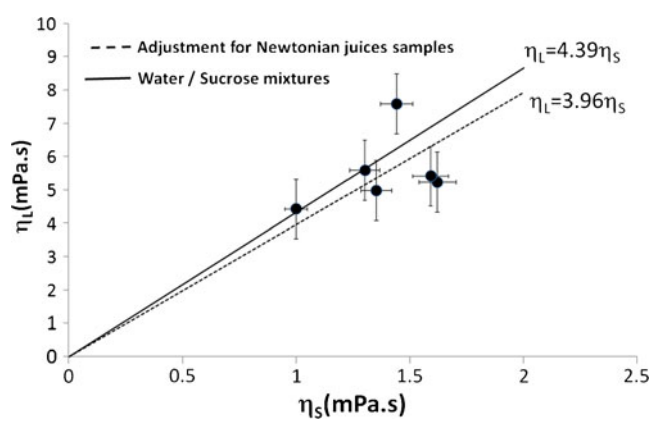


Fig. 5 Longitudinal viscosity versus apparent shear viscosity for the selected Newtonian samples

Author's personal copy

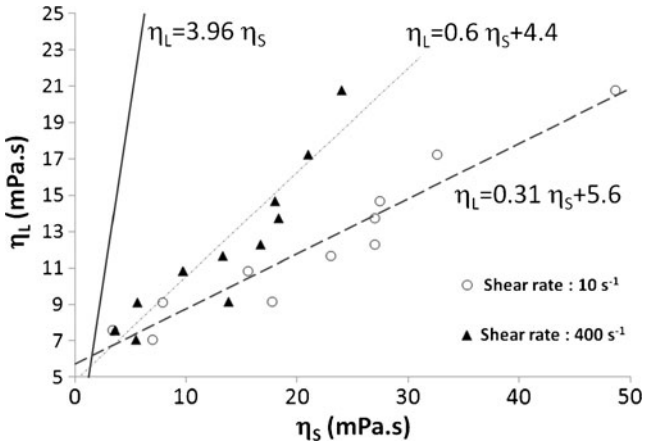


Fig. 6 Longitudinal viscosity versus apparent shear viscosity and shear rate for the selected Shear Thinning samples

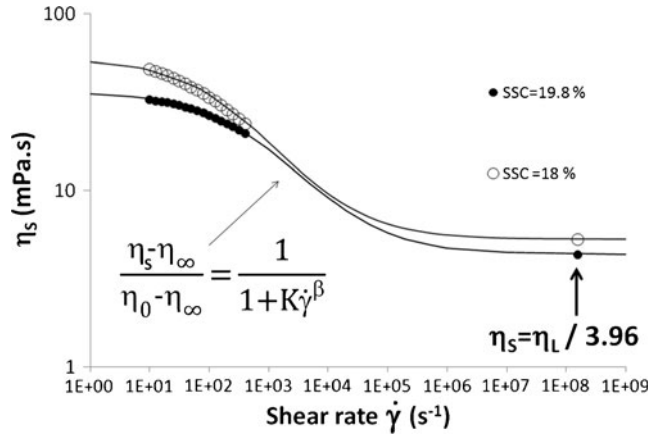


Fig. 7 Examples of large bandwidth rheograms

juice chemical composition which was not taken into account by SSC.

Considering the fact that the global behavior seemed to converge to Newtonian behavior when the shear rate increased and considering the fact that, with ultrasound, the shear rates tended to infinity, we assumed that with ultrasound we were in fact analyzing the second Newtonian plateau of the shear thinning law. In order to rely flow tests to oscillatory ultrasonic experiments we have used Cox-Merz rule which is generally used for small shear rates but can also sometimes be applied at high shear rates [32]. Following this law, we have considered in a first approximation that the shear rate can be taken equal to the radial frequency. So for ultrasonic tests it would lead to a shear rate of 1.57.10 [8] s^{-1}.

Hence we propose to adjust our flow curve with classical shear-thinning model written as follows:

$$\frac{\eta_s - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + K\dot{\gamma}^{\beta}} \tag{4}$$

In this expression, $\dot{\gamma}$ represents the shear rate, η_o the shear viscosity for $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ and η_∞ the shear viscosity for $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$. K and β are parameters to be adjusted. We propose to take $\eta_\infty = \eta_L/3.96$ (measured with ultrasound). With this asymptotic value, the adjustments were very good and the rheological behavior of the juices is assessed on more than 8 decades. In Fig. 7, such an adjustment is presented for two specific samples with SSC=19.8 % and 18 %. These samples are very important because on attenuation results they appeared as outliers. Furthermore SSC was not a good indicator because the attenuation (and longitudinal viscosity) was higher for the sample having a smaller SSC. In fact flow tests lead to the same conclusions. At last, the rheograms obtained on a large bandwidth show that the sensitivity was depending on the shear rate. Indeed around 1,000 s^{-1} the viscosities calculated by the model were not significantly different.

Works are going on in our labs in order to precisely correlate these rheological results to biochemical analysis. In particular a first observation concerning a small molecule, myo-inositol has drawn our attention: its concentration which remained stable from 0 to 13 % SSC rapidly decreased between 13 and 20 % SSC with a very large variability. As this molecule is involved in pectins metabolism [33], we are now trying to see in which extend the ultrasonic method could become a tool for prediction of the amount of pectins in fruit juice.

Conclusion

In this work we developed an ultrasonic protocol to obtain very precise estimation of velocity and attenuation of centrifuged mango juices. The estimation of shear viscosity by this ultrasonic method was proved to be reliable for Newtonian sucrose solutions. On mango juice, the comparison of apparent shear viscosity estimated by ultrasound and flow tests revealed a Newtonian behavior for juices having a SSC less than 12.7 %. Over this limit the juices exhibited a non Newtonian Shear Thinning behavior certainly due to the increase of soluble pectic substances resulting from the mango pulp softening and more peculiarly due to cell walls modifications. Finally, the viscosity estimated with ultrasound was very useful for large bandwidth rheological behavior estimation. Regarding these results, the ultrasonic method based on attenuation interpretation, never applied on juices in literature is more relevant for juices having a small amount a sugar compared to shear reflectance which is preferable for high sugar contents (Honey…). So, it could be used for investigation of viscosity of fruit juices. The experiment is rapid, can be applied on large batches of juices. It could be a preliminary test before using more complex and expensive tools such as rheometers. The experiments could be simplified for an industrial use. At last, as glass, metal are non opaque to ultrasound one could imagine applications through bottles,

Author's personal copy

pipes… An implementation of the high frequency measurements on pocket refractometer is also possible due to the small size of the ultrasonic sensors.

Acknowledgments We sincerely acknowledge P. Menut from IATE laboratory (UMR CNRS 1208) for his useful help concerning complementary shear viscosity evaluations with Ostwald viscosimeter which are not presented in this communication.

References

1. R. Saggin, J.N. Coupland, Food Res. Int. **34**, 865–860 (2001)
2. R. Saggin, J.N. Coupland, Food Res. Int. **35**, 999–1005 (2002)
3. R. Saggin, J.N. Coupland, J. Food Eng. **65**, 49–53 (2004)
4. H. Sigfusson, G.R. Ziegler, J.N. Coupland, J. Food Eng. **62**, 263–269 (2004)
5. C. Garbolino, G.R. Ziegler, J.N. Coupland, J. Am. Oil Chem. Soc. **77**, 157–162 (2000)
6. D.J. McClements, S. Gunasekaran, Crit Rev Food Sci Nutr. **37**, 1–46 (1997)
7. A. Kulmyrzaev, D.J. McClements, J. Food Eng. **45**, 219–224 (2000)
8. M.J.W. Povey, T.J. Mason, *Ultrasound in Food Processing*. (Blackie Academic & Professional, 1998)
9. T.S. Awad, H.A. Moharram, O.E. Shaltout, D. Asker, M.M. Youssef, Food Res. Int. **48**, 410–427 (2012)
10. A.S. Dukhin, P.J. Goetz, J. Chem. Phys. **130**, 1–13 (2009). doi:10.1063/1.3095471
11. N.I. Contreras, P. Fairley, D.J. Mc Clements, M.J.W. Povey, Int. J. Food Sci. Technol. **27**, 515–529 (1992)
12. F.J. Kuo, C.T. Sheng, C.H. Tinf, J. Food Eng. **86**, 84–90 (2008)
13. A. Mizrach, Ultrasonics **38**, 717–722 (2000)
14. A. Mizrach, Postharvest Biol. Technol. **48**, 315–330 (2008)
15. N.I. Singh, W.E. Eipeson, J. Texture Stud. **31**, 287–295 (2000)
16. S.S. Bedi, K. Jindal, K. Kaur, J. Pure. Appl. Ultrason **26**, 91–94 (2004)
17. M.S. Greenwood, J.D. Adamson, L.J. Bond, Ultrasonics **44**, 1031–1036 (2006)
18. M. Valente, D. Laux, A. Prades, CIGR-AgEng2012. 8–12 July 2012. Valencia, Spain. http://cigr.ageng2012.org.
19. D. Laux, G. Levêque, V. Cereser Camara, Ultrasonics **49**, 159–161 (2009)
20. J.R. Allegra, S.A. Hawley, J. Acoust. Soc. Am. **51**, 1545–1564 (1972)
21. J.A. Matheson, *Molecular Acoustics*. (Wiley Interscience, 1971), 5–18
22. G. Lévêque, E. Rosenkrantz, D. Laux, Meas. Sci. Technol. **18**, 3458–3462 (2007)
23. T.A. Litovitz, J. Acoust. Soc. Am. **23**, 75–79 (1951)
24. T.A. Litovitz, T. Lyon, L. Peselnick, J. Acoust. Soc. Am. **26**, 566–576 (1954)
25. T.A. Litovitz, J. Acoust. Soc. Am. **30**, 210–214 (1958)
26. R. Piccirelli, T.A. Litovitz, J. Acoust. Soc. Am. **29**, 1009–1020 (1957)
27. A. Briggs, O. Kolosov, *Acoustic Microscopy*, 2nd edn. (Oxford University Press, 2012), pp. 74–99
28. D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (CRC Press, 2003), p. 1311
29. V.R.N. Telis, J. Telis-Romero, H.B. Mazzotti, A.L. Gabas, Int. J. Food Properties **10**, 185–195 (2007)
30. M. Valente, D. Laux, A. Prades, J. Food Eng. **116**, 57–64 (2013)
31. H.M. Yashoda, T.N Prabha, R.N. Tharanathan, J. Sci Food Agric. **86**, 713–721 (2006)
32. C.W. Macosko, *Rheology, Principles, Measurements and Applications*. (Wiley-VCH, 1994), p. 141
33. R. Reboul, C. Geserick, M. Pabst, B. Frey, D. Wittmann, U. Lütz-Meindl, R. Léonard, R. Tenhaken, J. Biol. Chem. **286**, 39982–39992 (2011)