

**Maîtrise de physique**

Rapport de stage.

*Propagation d'ondes acoustiques*

*dans les matériaux sol-gel.*

année : 2000/2001

# I Introduction.

Le procédé sol-gel (SG) mettant en jeu des réactions de chimie douce, ouvre la voie à des applications originales et à des matériaux inédits [1]. En effet, à partir d'un précurseur inorganique en solution, ce procédé permet d'obtenir, entre autres, des céramiques en passant par une phase gel amorphe. Ce procédé s'apparente à la synthèse de polymères organiques. Il consiste à former un réseau d'oxyde par polymérisation de précurseurs moléculaires alcoxydes. Cette polymérisation peut se décomposer en deux étapes principales : hydrolyse et condensation.

Les étapes d'hydrolyse et de condensation sont en fait concertées et peuvent conduire à la formation de sol, de gel ou de précipité car suivant les conditions opératoires, on peut favoriser soit les réactions d'hydrolyse, soit les réactions de condensation. A la fin du processus, le matériau obtenu peut se décrire comme un maillage dont le squelette est composé d'atomes de silicium ou de métaux(M) de transition reliés par des ponts oxo (M-O-M). La nature et la qualité de ce matériau dépendent fortement du contrôle de ces deux étapes. Par un choix judicieux du précurseur, les gels peuvent se présenter sous forme de fibres, de films ou de blocs dont les propriétés dépendent des molécules incorporées. Un des paramètres du procédé sol-gel qu'il est nécessaire de connaître avec précision est le temps de gélification ( $t_g$ ) qui correspond au passage de l'état sol (particules solides dispersées dans une phase liquide) à un état gel (réseau solide emprisonnant une phase liquide) où la matrice a atteint le seuil de percolation. Ce temps correspond à une brusque augmentation de la viscosité du milieu.

Par ailleurs, on peut constater, en heurtant la paroi d'un récipient rempli de gel de silice, l'apparition de résonances dans le domaine audible. Cette observation a conduit à la mise au point d'une méthode d'investigation basée sur la réponse de la matrice à une excitation acoustique dans le domaine audible. Cette technique a permis de déterminer certains paramètres de la gélification du matériau, paramètres qui ont été validés par la comparaison avec la technique classique de la rhéologie.

Ce travail s'inscrit dans le projet de l'équipe qui est d'établir un lien entre les paramètres physiques mesurés et les constantes viscoélastiques du matériau. Je me suis donc assigné un triple objectif :

- Confirmer les résultats obtenus par l'utilisation de différentes dimensions de cellules et en tirer des informations relatives à la vitesse de propagation de l'onde acoustique.
- Mesurer, par une technique directe (impulsionnelle) cette vitesse de propagation et comparer le spectre des fréquences obtenu avec celui déduit de la méthode synchrone.
- Etablir un modèle de propagation et comparer les fréquences de résonance obtenues sur la base de ce modèle avec les fréquences de résonance expérimentales.

## II Résultats antérieurs de la méthode synchrone.

### 1 Caractérisation de la transition sol-gel.

La transition SG est caractérisée par le passage d'un état liquide (désordonné) appelé sol, vers un état ordonné à courte distance, appelé gel. L'intérêt d'utiliser des ondes acoustiques pour suivre cette transition s'appuie sur un principe physique simple :

Dans le sol, l'onde acoustique se propage comme une onde purement longitudinale. Elle n'est pas déformée par le milieu. Sa vitesse, de l'ordre de  $1300 \text{ m.s}^{-1}$ , ne peut être mesurée par notre dispositif expérimental (l'épaisseur de la cellule varie de 5 à 20 mm, la plage de fréquence balayée est de 50 à 8000 Hz maximum). En revanche, quand le matériau est à l'état de gel, il apparaît un mode de propagation transversale. De plus, des résonances à basse fréquence apparaissent dans le matériau. La détection et le suivi temporel de ces résonances a permis de caractériser le passage de l'état sol à l'état gel.

### 2 Dispositif expérimental et principaux résultats.

#### a Dispositif expérimental

La matrice SG est placée à l'état liquide dans une cellule cylindrique étanche. Un transducteur placé à une extrémité de l'enceinte génère une onde acoustique. A l'autre extrémité, un microphone capte le signal transmis à travers la matrice. Un amplificateur large bande (0.3 Hz- 30 kHz) de gain 25 permet d'amplifier le signal. Le transducteur et le microphone sont séparés de la matrice SG par un film en plastique. La cellule est thermostatée grâce à une circulation d'eau.

Le transducteur et le microphone sont reliés à un analyseur de réseau, qui commandé par un ordinateur, effectue des mesures et les enregistre (figure 1.). A chaque balayage, l'ordinateur a enregistré les données dans un fichier. Nous utilisons ensuite le logiciel Matlab pour traiter l'ensemble des fichiers – environ 200 fichiers pour une manipulation.

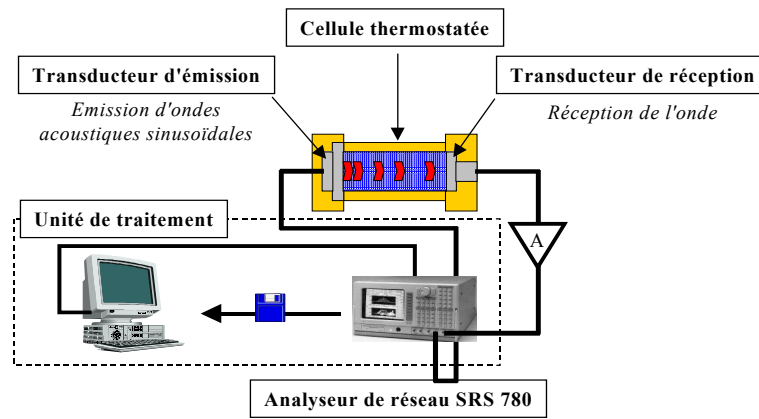


Figure 1 - Dispositif expérimental de détection synchrone.

Afin de minimiser la sensibilité aux bruits ambiants et d'avoir la plus grande dynamique possible, on applique au transducteur à peu près 30 périodes d'un signal sinusoïdal de fréquence  $f$ . Par une détection synchrone, on obtient l'amplitude et la phase de la réponse de la matrice SG à cette même fréquence. En faisant varier la fréquence d'excitation du transducteur, on obtient la fonction de transfert complexe de l'ensemble transducteur-matrice-SG-microphone. Compte tenu de la variation d'amplitude des pics associés aux fréquences de résonance, on asservit l'amplitude du signal appliqué au transducteur de façon à éviter la saturation du signal de sortie provoquée par les effets de résonance.

Le suivi du processus de gélification est assuré par le suivi de l'évolution du rapport entre la tension de sortie et la tension d'entrée appelée fonction de transfert et notée  $\underline{H}(f, t)$ . Pour extraire la réponse du matériau de son environnement d'une part, et pour quantifier ses variations par rapport à la phase initiale liquide d'autre part, on procède à une normalisation de la fonction de transfert complexe sous la forme :

$$\tilde{\underline{H}}(f, t) = \frac{\underline{H}(f, t) - \underline{H}_{liq}(f, t)}{\underline{H}_{liq}(f, t)}$$

## b Résultats obtenus.

L'allure générale des courbes obtenues est représentée sur la figure n 2.

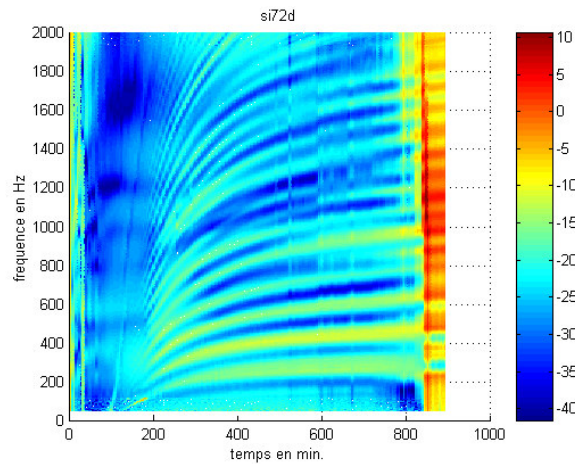


Figure 2 - Evolution temporelle des fréquences de résonance pour une matrice SG.

Les courbes représentent les variations de la fonction de transfert avec la fréquence et le temps. En fait, on a une structure en trois dimensions. On voit apparaître des fréquences de résonance correspondant aux maxima d'intensité, c'est à dire aux zones jaunes et vertes de la figure 2. Chaque courbe correspond à une harmonique du mode de propagation.

Toutes les courbes sont issues d'un même point, qui correspond au temps de gélification ( $t_g$ ). De plus, on note que les fréquences de résonance évoluent au cours du temps ; elles atteignent un plateau au bout de 6 à 10 fois  $t_g$ . Cette évolution est la conséquence de l'évolution de la structure de la matrice sol gel. L'allure générale des courbes peut être approchée par l'équation suivante :

$$f_n(t) = f_n(\infty) \times \left(1 - e^{-\left(\frac{t-t_g}{\tau}\right)}\right)$$

où  $f_n(\infty)$  représente la fréquence de résonance au temps très long et  $n$  correspond au rang de l'harmonique considéré;  $n=0$  représente le mode fondamental. La vitesse de constitution du réseau est liée à la constante de temps  $\tau$ . Cette expérience a été effectuée pour différentes concentrations initiales en silicium.

Or, la vitesse de propagation d'une onde acoustique, pour un harmonique  $i$ , dépend de la concentration initiale du précurseur [Si], ce dernier paramètre conditionnant la densité finale du gel. Les fréquences de résonance étant liées à cette vitesse, on peut en déduire que  $f_{i\infty}$

dépend de  $[Si]$ , donc, de la densité finale du gel. De plus, la vitesse de construction du réseau dépend également de  $[Si]$ .  $t_g$  est donc un indicateur de cette vitesse. Afin de s'affranchir de l'influence de  $[Si]$  sur le processus de réactions concertées d'hydrolyse et de condensation, on substitue à la fréquence de résonance  $f_i$  la fréquence réduite  $f_i/f_{i\infty}$ , et au temps  $t$  le temps réduit  $t/t_g$  (figure 3.).

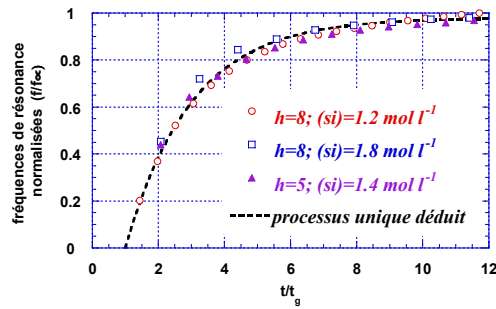


Figure 3 - Mise en évidence d'un processus unique de constitution du réseau.

Notons figure 2 que la fréquence de résonance correspondant au mode fondamental est particulièrement basse, ce qui implique l'existence d'une vitesse de propagation faible (2 ordres de grandeur au-dessous des vitesses de propagation habituellement mesurées) [2].

### III Détermination de la vitesse de propagation.

#### I Cellules de mesure et matrices utilisées.

##### a Cellules de mesure

Afin de valider les mesures précédentes du temps de gélification d'une part, et de pouvoir différencier les modes lents de propagation transversal et longitudinal d'autre part, plusieurs dimensions de cellules ont été utilisées (figure 4.).

✓ Une petite cellule ; Rayon  $r = 10\text{mm}$ , Longueur  $L = 25\text{ mm}$

✓ Une grande cellule ; Rayon  $r = 45\text{mm}$ , Longueur  $L = 5\text{ mm} ; 10\text{ mm} ; 20\text{ mm}$ .

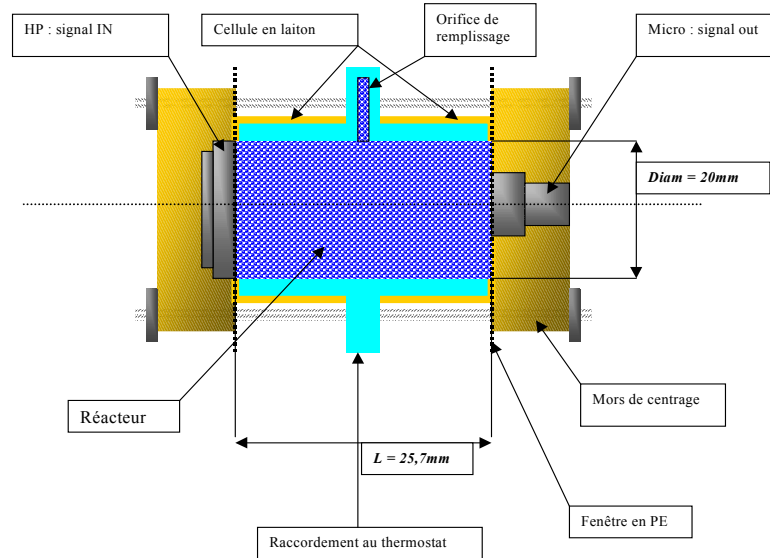


Figure 4 - Schéma type des cellules utilisées.

##### b Matrice utilisée

Les gels de silice ont été élaborés à partir de tétraméthoxysilane  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ . Le méthanol constitue le solvant. L'hydrolyse est déclenchée par l'ajout d'eau permutée. Le catalyseur basique choisi est un activateur nucléophile (voir annexe 1).

Notre travail consistant à étudier l'influence de paramètres géométriques (longueur et diamètre de la cellule) sur le mode de propagation des ondes acoustiques, on étudiera un seul

type de matrice SG en fixant la concentration en silicium à  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ , le taux d'hydrolyse  $h = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Si}]}$  à 8 et la température à  $T = 25^\circ\text{C}$ .

## 2 Méthode indirecte.

On mesure les fréquences de résonance pour plusieurs tailles de cellules par la détection synchrone. Une différence notable a été introduite par rapport aux travaux précédents et qui concerne la plage de fréquences étudiée (et donc le choix des transducteurs) et le mode de traitement des données.

### a Plage de fréquences et mode de traitement de la fonction de transfert.

La gamme de fréquences étudiée s'étale entre 100 et 2000 ou 100 et 8000 Hz suivant les expériences et les transducteurs utilisés.

L'inconvénient majeur du traitement à posteriori de normalisation de la fonction de transfert utilisée jusque là, engendre une perte d'informations qui fait disparaître artificiellement des fréquences de résonance. Nous avons donc adopté un traitement alternatif basé sur la dérivation. La fonction de transfert est dérivée par rapport au temps  $t$  et par rapport à la fréquence  $f$ . Ces deux dérivées sont multipliées  $\left(\frac{\partial H}{\partial f} \times \frac{\partial H}{\partial t}\right)$ . Cette méthode permet de faire ressortir les variations brusques (pics de résonance) et atténue les variations lentes (dus à la réponse du système).

### b Résultats expérimentaux

La mesure systématique du temps de gélification correspondant à la même matrice SG effectuée dans toutes les géométries de cellules disponibles par la détection synchrone montre que ce paramètre est indépendant de la taille de la cellule. Ce résultat apporte une preuve supplémentaire de la validité de l'approche synchrone.

En revanche, la variation de la longueur de la cellule devrait entraîner une modification du spectre des fréquences de résonance. Toutefois, les vitesses de propagation qui en sont déduites devraient être indépendantes de la géométrie. Ce point fait l'objet du paragraphe suivant. Afin d'étudier l'influence de la longueur de la cellule sur l'allure du spectre des fréquences de résonance, on a enregistré la fonction de transfert de la matrice SG pour un temps très long ( $t \approx 10 t_g$ ) pour des cellules de différentes épaisseurs. La figure 5. présente l'allure de ces fonctions de transfert pour  $L = 5, 10$  et  $20 \text{ mm}$ .

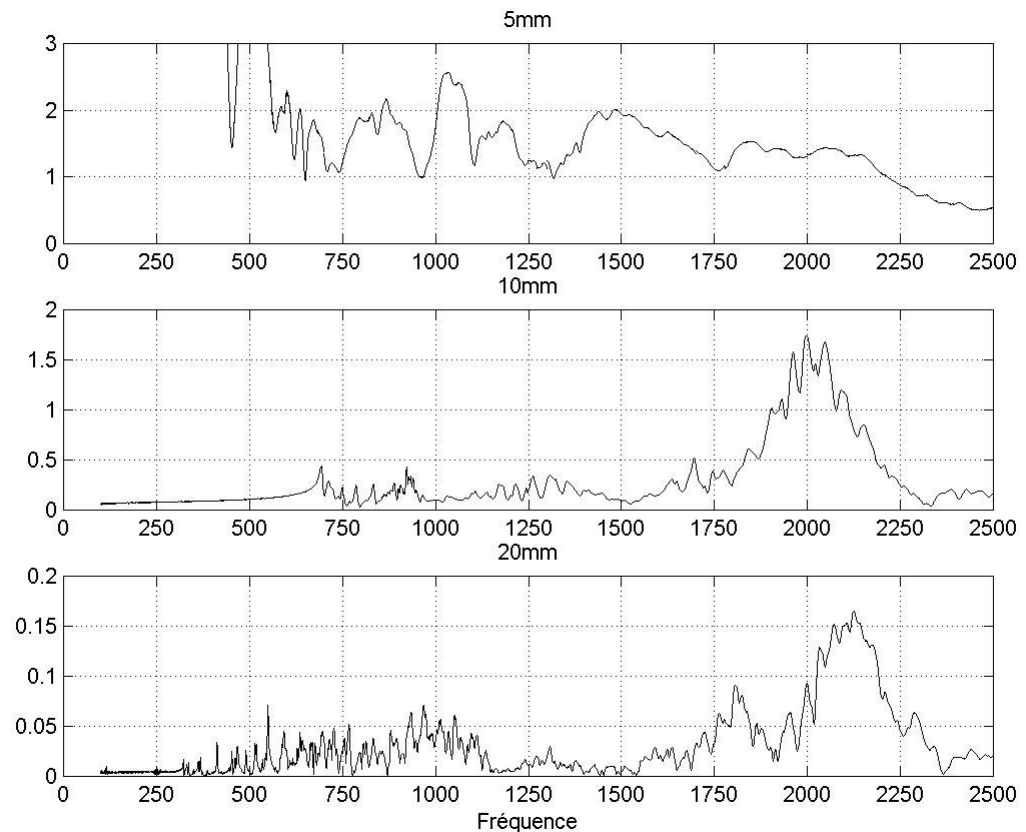


Figure 5 - Allure des fonctions de transfert pour  $L = 5, 10$  et  $20$  mm

Dans les trois cas de figure, on note la présence de fréquences de résonance. Notons que pour la plus petite cellule, des fréquences parasites dues aux transducteurs apparaissent à basse fréquence. Les valeurs de ces fréquences dépendent de la longueur de la cellule.

La mesure de la fréquence de résonance fondamentale permet, connaissant l'épaisseur de la cellule utilisée, de mesurer de manière indirecte la vitesse de propagation  $c$  (sans toutefois connaître sa nature, transversale ou longitudinale) à l'aide de la relation :  $f = \frac{c}{2L} \Rightarrow c = 2L.f$ . Pour la cellule de longueur 10mm, on mesure  $f_0 \approx 700\text{Hz}$  ; on en déduit une vitesse  $c \approx 15\text{m.s}^{-1}$ . Cette vitesse est très faible (deux ordres de grandeur en-dessous des vitesses de propagation habituelles dans les milieux homogènes). Des vitesses de propagation du même ordre de grandeur ont déjà été mesurées dans des aérogels par une méthode ultrasonore[3].

Cependant cette mesure indirecte de la vitesse de propagation pose plusieurs problèmes :

- Les vitesses étant très faibles et notre système ayant une limite basse fréquence, on peut perdre les fréquences les plus basses, en particulier le mode fondamental et donc, perdre l'accès à la vitesse.

- Même dans le cas où le fondamental peut être acquis, sa détermination exacte n'est pas toujours aisée ; en effet, si deux fréquences de résonance sont trop proches, il peut y avoir recouvrement des pics et donc, déplacement du centre du pic résonant.

Pour résoudre ces problèmes, on a choisi de :

- Développer une nouvelle technique d'acquisition directe des vitesses de propagation.
- Proposer un modèle qui permet de prévoir le spectre des fréquences de résonance en fonction des dimensions de la cellule.

### 3 Méthode directe.

On utilise le même dispositif expérimental (cellule + transducteurs). Au lieu de soumettre la matrice à un train de signaux sinusoïdaux et d'extraire en sortie le signal synchrone, on envoie une impulsion de courte durée (durée : 100 $\mu$ s ; amplitude : 10 V ; durée de répétition : > 100 ms) et on recueille l'écho après traversée de l'échantillon. Pour obtenir une réponse temporelle à une onde acoustique, on impose au transducteur ces impulsions à l'aide d'un générateur d'impulsion. L'onde se propage alors dans la matrice SG et la réponse à l'impulsion est mesurée au niveau du microphone à l'aide d'un oscilloscope. L'oscilloscope, synchronisé sur l'impulsion d'excitation, affiche le signal reçu. On enregistre l'écran dans un fichier que l'on traitera ultérieurement. L'enregistrement est effectué sur une durée d'un dixième de seconde et sur 1000 points. Cette configuration doit nous permettre d'observer des fréquences allant de 10Hz à 5.000Hz après une transformée de Fourier. Pour diminuer le bruit, on effectue une moyenne sur plusieurs réponses.

Afin de déterminer la gamme de fréquences dans laquelle l'énergie se répartit, nous calculons le spectre en fréquence  $s(\omega)$  de l'impulsion utilisée. Cette impulsion étant en réalité un créneau de largeur réduite, l'expression du spectre s'écrit :

$$s(\omega) = \int_0^{100\mu s} 1 \times e^{-i\omega t} . dt = 100.10^{-6} e^{\frac{-i\omega 100.10^{-6}}{2}} \times \text{sinc}\left(\frac{100.10^{-6}\omega}{2}\right).$$

Compte tenu du fait que 90% de l'énergie est quasi-uniformément réparti entre 0 et 2500 Hz la bande de fréquence étudiée reste inchangée par rapport à la méthode précédente. On note que la largeur à mi-hauteur est de 6000Hz.

Pour suivre l'évolution de la matrice SG au cours du temps, on répète à intervalle de temps régulier cette mesure temporelle. Pour extraire la réponse du matériau de son

environnement d'une part, et pour quantifier ses variations par rapport à la phase initiale liquide d'autre part, on peut, comme dans la méthode synchrone, normaliser par la réponse impulsionnelle en phase liquide. Le traitement de normalisation s'effectue dans le domaine spectral pour éviter un produit de convolution trop compliqué.

### a Résultats expérimentaux

Dans un premier temps, nous avons cherché à vérifier la validité de cette méthode en comparant avec la méthode indirecte. On compare donc le spectre obtenu par la détection synchrone à celui obtenu par une transformée de Fourier de la réponse impulsionnelle. La figure suivante (figure 6.) montre ces deux spectres superposés :

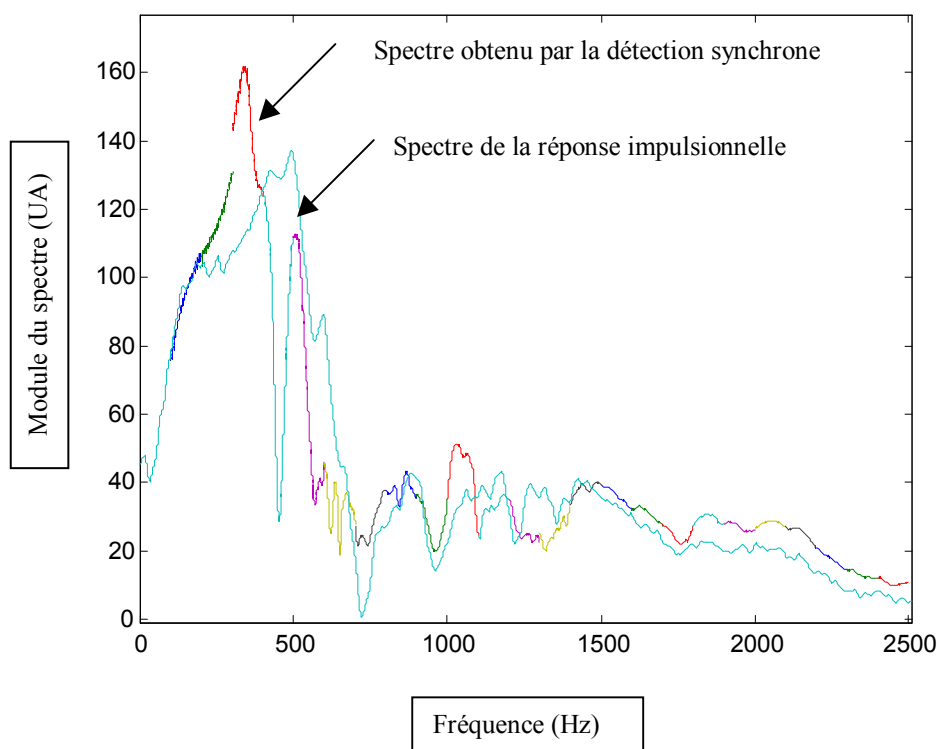


Figure 6 - *Superposition du balayage synchrone, et de la transformée de Fourier du signal impulsionnel.*

Ces deux spectres sont semblables, la mesure en impulsion est donc validée.

On peut d'ores et déjà déterminer la vitesse de propagation dans le matériau à partir de l'intervalle de temps entre deux échos consécutifs:

$$c = \frac{2L}{\Delta t}$$

Comme le montre la figure 7. ci-dessous, même après traitement de normalisation, l'écho est difficile à localiser.

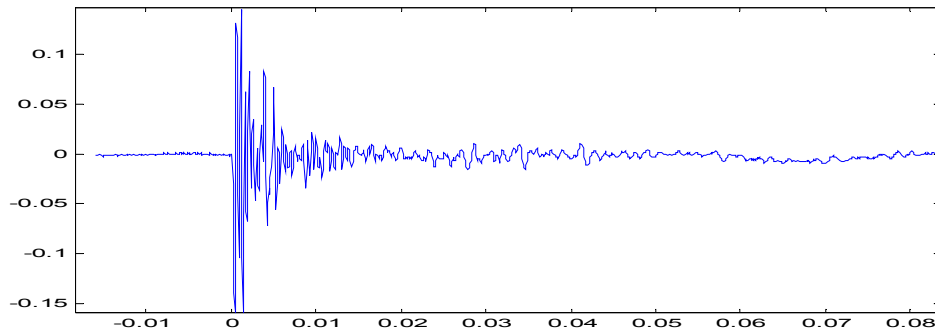


Figure 7 - Réponse temporelle de la matrice SG à l'impulsion.

Néanmoins, durant la formation du gel, on distingue des pics correspondant à des échos successifs évoluant au cours du temps comme le montre la figure 8.

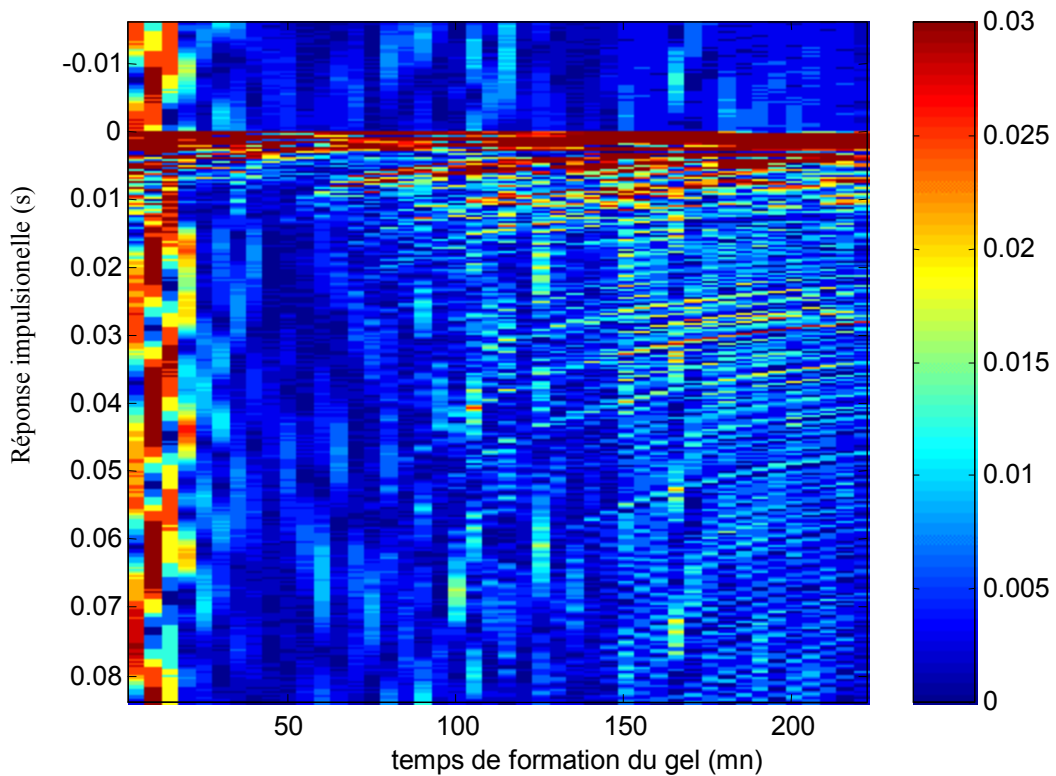


Figure 8 - Evolution temporelle de la réponse impulsionnelle

Cette figure représente l'évolution des oscillogrammes au cours de la formation du gel. Cette image a été construite en disposant chaque oscillogramme acquis verticalement, et de gauche à droite, au fur et à mesure de leur acquisition au cours de la formation de la matrice SG. L'échelle de couleur correspond au niveau du signal en volts. On vérifie tout d'abord que l'horizon temporel d'un oscillogramme, 1/10s, est court devant le temps d'évolution de la matrice SG. On remarque également que cette vue d'ensemble permet, contrairement à l'écho

observé sur la figure 7, de faire ressortir l'évolution de la réponse temporelle au cours de la formation du gel. On y note deux zones intéressantes:

avant le temps de gélification (35min), la réponse du système en phase liquide est très courte et ne présente pas d'échos successifs.

au delà du temps de gélification (35min), on distingue deux groupes d'échos, un premier qui arrive très tôt, et un autre plus tard.

Nous allons maintenant chercher à mesurer l'évolution des vitesses de propagation au cours du temps. Comme on utilise une impulsion large bande pour exciter des ondes à priori dispersives, nous utilisons une analyse temps-fréquence permettant de séparer la réponse temporelle du système pour toutes les fréquences utilisées. On utilise ici une analyse temps-fréquence par transformée de Fourier glissante. Cette technique consiste à faire des transformées de Fourier sur de petits intervalles de temps successifs. La figure 9.ci-dessous en est une illustration:

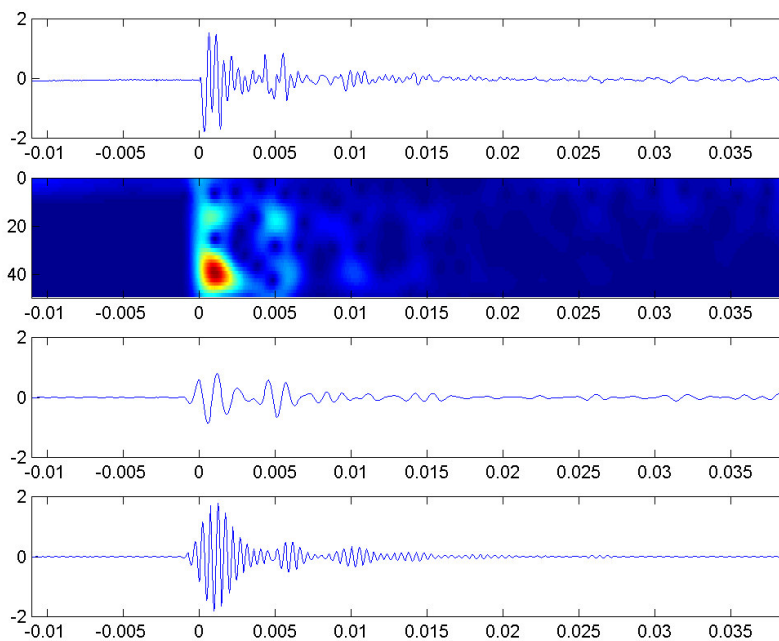


Figure 9 - Étude de la réponse impulsionnelle pour  $t=(\text{grande cellule de } 20\text{mm})$ . De haut en bas, (a) signal temporel relevé, (b) image temps-fréquence correspondante, (c) coupe pour  $f= 780\text{Hz}$ , (d) coupe pour  $f= 2300\text{Hz}$ .

A partir de l'image temps-fréquence (figure 9b), on remarque que l'énergie du premier pic arrivant peu après  $t=0$  est principalement répartie sur deux fréquences, le fondamental et l'harmonique 3 du haut-parleur ( $f \times e=15,6\text{m/s}$  et  $f \times e=46,8 \text{ m/s}$  qui correspondent

respectivement à 780Hz et 2300Hz). Les figures 9c et 9d montrent des coupes de la partie réelle de la représentation temps-fréquence pour ces deux fréquences.

Pour une fréquence de 2300Hz, on observe clairement les paquets d'énergie qui se sont propagés dans l'épaisseur de la cellule (figure 9d). La mesure de l'écart temporel entre deux paquets successifs a été effectuée par recherche des maximum successifs du module de cette coupe.

Pour 780Hz (figure 9c), la première série d'échos est plus serrée temporellement que dans la figure 9d, montrant une vitesse plus élevée pour cette fréquence et donc une dispersion de l'onde correspondante. Vers la fin du signal, on note l'apparition d'une deuxième série d'échos interprétable, conversion de l'onde précédente en onde plus lente et arrivant plus tard.

Cette analyse a été effectuée pour tous les signaux relevés au cours de la formation de la matrice SG. Les vitesses de groupes en ont été déduites, leur évolution est présentée figure 10. Pour la première fois, on met en évidence deux ondes dont les vitesses de propagation sont très faibles par rapport à la vitesse du son dans le principal constituant, ici le méthanol ( $c=1200\text{m/s}$ ). Ces ondes apparaissent dès que le matériau dépasse le point de gélification, et donc un état plus proche de 'solide' que liquide. Ces vitesses faibles sont en accord avec celles mesurées par élastographie par résonance magnétique nucléaire [4].

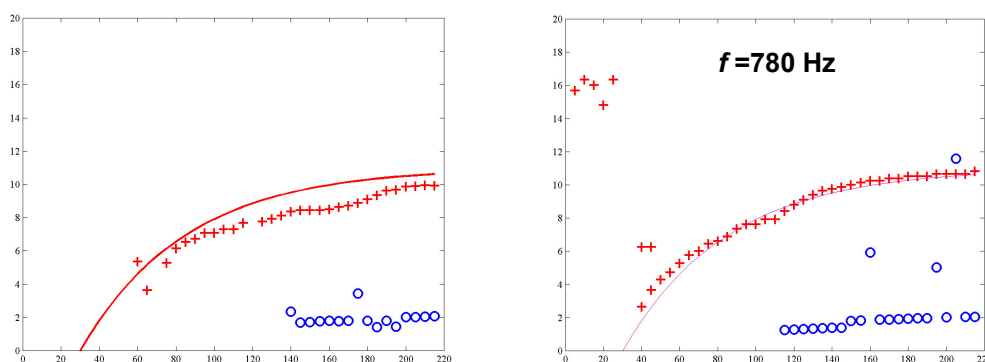


Figure 10 - Vitesse de propagation mesurées pour les ondes rapide (+) et lente (O), à partir des mesures impulsionnelles.

La vitesse rapide décrit une exponentielle ; elle a de grandes chances d'être proportionnelle aux fréquences de résonance (convergence vers  $t_g$  et présence d'un palier à temps long). Ces résultats étant récents, la mise en évidence de cette relation n'a pu être réalisée.

## **IV Résultats expérimentaux et modélisation.**

Nous avons plusieurs données qui semblent être corrélées : la dimension des cellules, les fréquences de résonance, et les vitesses de propagation. On doit donc pouvoir trouver un modèle reliant tout ces paramètres qui nous permettra d'interpréter les résultats expérimentaux. Le modèle retenu, est la propagation d'ondes sonores dans un solide.

### I Modèle théorique

#### a Hypothèses

Nous avons vu qu'un gel peut être décrit comme réseau solide emprisonnant une phase liquide. On modélise la phase gel par un "grillage" qui croît de façon homothétique au cours du temps ; on suppose de plus que le mouvement de ce grillage fractal est largement découplé de celui du liquide restant. On considère qu'une onde acoustique émise dans le gel a deux modes de propagation lents possibles : propagation longitudinale (onde de pression) et propagation transversale (onde de cisaillement) dans le grillage (figure 11.).

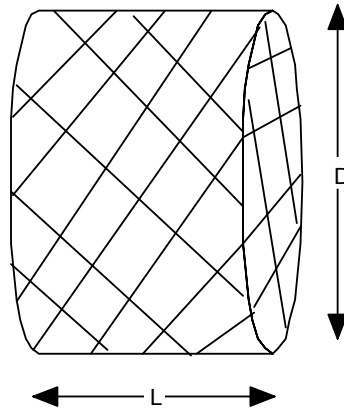


Figure 11 - *Modèle proposé pour simuler la matrice SG après la gélification.*

Nous assimilons les vibrations de la matrice à celle d'une barre métallique fixée en tout point du bord. Ce modèle semble cohérent puisque la matrice occupe entièrement la cellule thermostatée et qu'on observe une certaine adhérence du gel sur les parois.

Afin d'appliquer le modèle des vibrations d'une barre métallique, il faut considérer les vitesses de propagation dans le grillage et non dans le liquide. Il faut également que les propriétés physiques du gel, donc du grillage, restent les mêmes au cours des étapes de

formation du gel. Dans cette hypothèse, le rapport des vitesses  $\frac{C_L}{C_T}$  est constant tout au long de la mesure ( $C_L$  et  $C_T$  étant respectivement les vitesses de propagation longitudinale et transversale dans le grillage).

### b Modélisation.

On considère la propagation des ondes dans une barre métallique de section circulaire. On cherche les fréquences de résonance du système. La propagation des ondes peut être modélisée par la relation de Hooke. Les fréquences de résonances  $\left(f = \frac{\omega}{2\pi}\right)$ , sont les solutions de l'équation :

$$(1) \quad \boxed{pqJ_1(pa)J_0(qa) + k^2J_1(qa)J_0(pa) = 0}$$

où :  $q^2 = \frac{\omega^2}{C_T^2} - k^2$  et  $p^2 = \frac{\omega^2}{C_L^2} - k^2$  ;  $k = \frac{n \cdot \pi}{e}$  est le nombre d'onde  $e$  la longueur de la cellule,  $\omega$  est la pulsation,  $a$  le rayon.

$J_n$  représente la fonction de Bessel de  $n^{\text{ième}}$  espèce [5](annexe 2).

Le cylindre de gel forme une cavité résonante. La condition de résonance longitudinale est  $k = \frac{n \cdot \pi}{e}$ , ce qui correspond à un écart entre fréquences longitudinales  $\Delta f = \frac{C_L}{2e}$ . Par ailleurs une étude approchée de l'équation précédente montre que l'écart de fréquence entre deux résonances transverses est de l'ordre de  $\Delta f = \frac{C_T}{2a}$ . Dans ces conditions, si on utilise une cellule très plate ( $a \gg e$ ), l'écart entre fréquences transverses devient négligeable devant l'écart entre fréquences longitudinales. Cette configuration devrait nous permettre d'étudier séparément les deux types de propagation.

## 2 Confrontation du modèle avec les résultats.

Au cours de l'évolution de la matrice SG, nous avons vu que les fréquences de résonance évoluent au cours du temps. L'allure générale des courbes étant la même, on a pu représenter l'évolution de toutes les fréquences de résonance par une courbe unique (figure 3)

Ce résultat conforte l'hypothèse que le rapport  $\frac{C_L}{C_T}$  est constant au cours du temps.

En effet, si  $\frac{C_L}{C_T}$  est constant, on constate que toutes les fréquences de résonance sont proportionnelles au seul paramètre indépendant  $C_L$  (ou  $C_T$ ).

D'autre part, nous avons vu que les fréquences de résonance dépendaient de la longueur de la cellule. Les vitesses de propagation des ondes acoustiques ( $C_L$  et  $C_T$ ) ne dépendant pas des dimensions de la cellule, il convient pour confronter les résultats expérimentaux à notre modèle de comparer nos résultats en fonction de la variable  $f \times e$  (qui a la dimension d'une vitesse) où  $f$  est la fréquence, et  $e$  l'épaisseur. La figure 12. montre l'évolution de  $f \times e$  pour les différentes longueurs  $e$  de la cellule.

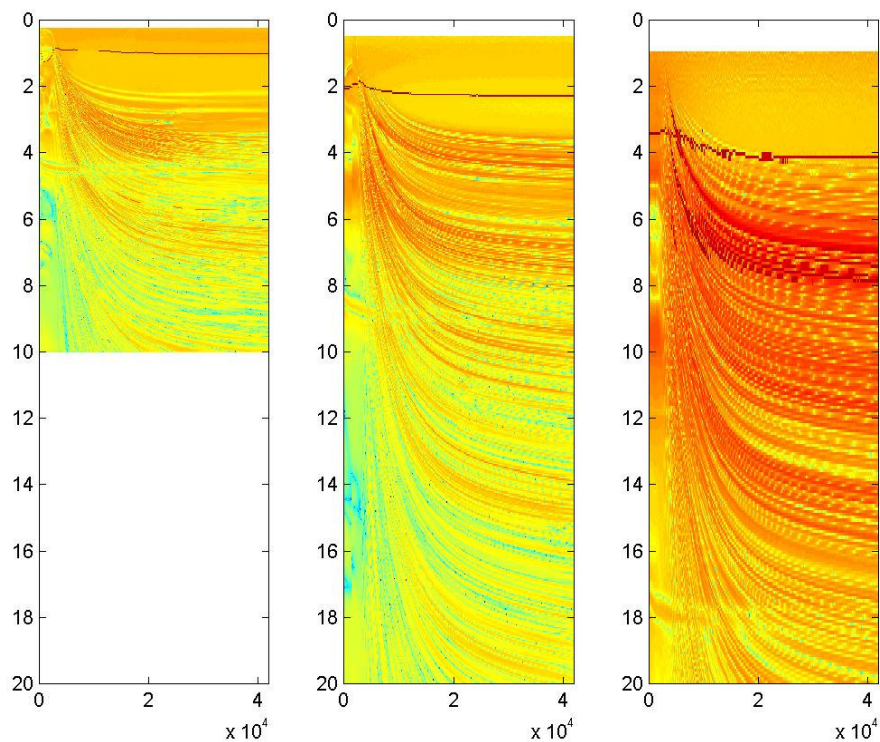


Figure 12 - Evolution de  $f \times e$  (en m/s) pour des longueur de 5, 10, 20 mm (diamètre 90 mm).

Sur cette figure, on note la présence d'un premier groupe de résonance entre 3 et 4 m/s, et un deuxième vers 7 m/s. La résonance fondamentale est à environ 4m/s pour les trois courbes. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer le fait que l'on ne trouve pas exactement la même valeur de  $f \times e$  pour les trois courbes : l'incertitude sur l'épaisseur de la cellule, le fait

que ce soit un milieu dispersif, le manque de sensibilité du microphone dans les basses fréquences.

Dans le domaine des plus basses fréquences observées, on doit s'attendre à avoir un couplage très fort entre mouvements longitudinaux et transversaux, ce qui justifie le nombre de résonance très serrées et l'irrégularité de leur fréquence. Par contre dans le domaine des plus hautes fréquences, on voit apparaître une plus grande régularité des fréquences de résonance.

A partir de l'équation (1), un programme permet de trouver les fréquences de résonances qui correspondent aux zéros de cette équation. L'allure générale de cette fonction est présentée sur la figure 13.

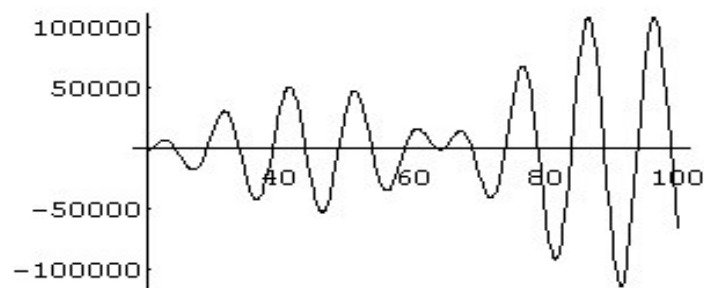


Figure 13 - Représentation de l'équation (1)

La première vitesse à 4m/s est de l'ordre de grandeur (à un facteur 2 près) de la vitesse lente mesurée directement. De plus des mesures effectuées à des fréquences élevées permettent de retrouver une vitesse de 10m/s. D'après le modèle présenté, les fréquences des premières résonances dépendent à la fois de  $C_L$  et de  $C_T$ . La première résonance est imposée par  $C_L$  qui est normalement de 10m/s. Ceci nous amène à penser que le mode  $k=0$  peut exister, en propageant uniquement des modes transversaux..

## V Conclusion

Le sujet de ce stage concerne la détermination des vitesses de propagation d'ondes sonores dans les matériaux sol-gel. Pour une composition de gel fixée, nous avons étudié l'influence des paramètres géométriques sur la valeur des fréquences de résonance acoustiques. Le gel se comportant comme un solide (isotrope), il y a lieu de distinguer les vitesses de propagation d'ondes longitudinales et transversales.

Dans un premier stade, les mesures temporelles, ainsi que les mesures en fréquence effectuées pour une petite épaisseur d'échantillon convergent vers la détermination d'une vitesse de propagation  $C_L$  de l'ordre de 10m/s.

Par contre, les résultats trouvés dans l'échantillon de grande longueur, et faisant donc intervenir de façon complexe les vitesses  $C_L$  et  $C_T$ , ne sont pas encore interprétés clairement. Cependant, durant ce stage, l'ensemble de l'expérience a connu un grand nombre d'améliorations :

- sur le plan expérimental, On a utilisé des transducteurs plats de grande bande passante. De plus, pour mesurer précisément les vitesses de propagation, nous avons mis au point une technique acoustique impulsionnelle. Cette technique confirme les résultats obtenus par détection synchrone, mais permet de faire la distinction entre les deux modes de propagation.
- sur le plan théorique, on a obtenu une meilleure confrontation des résultats avec la géométrie du problème.

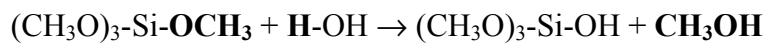
Enfin, ce travail s'inscrivant dans le projet de l'équipe qui est d'établir un lien entre les paramètres physiques mesurés et les constantes viscoélastiques du matériau, il est désormais possible d'étudier l'influence de paramètres physico-chimiques (température, concentration en précurseur, taux d'hydrolyse...) sur les modes de propagation des ondes acoustiques. Il faudra pouvoir par la suite affiner la relation existant entre fréquence de résonance et module élastique  $G'$  du matériau. Ce point semble particulièrement intéressant car par des techniques rhéologiques, le module élastique  $G'$  est difficilement mesurable dans le matériau SG quand l'état gel a été atteint. Notre technique permettrait d'obtenir un "rhéomètre acoustique".

- 
- 1 C.J BRINKER. and G. SCHERRER, *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* Academic Press, San Diego, 1989.
  - 2 B. Senouci, S. Serfaty, .P. Griesmar and M. Gindre, *Review of Scientific Instruments*, **72**, 4, 2134-2138 (2001)
  - 3 L. Forest, V. Gibiat and T. Woignier, *J. Non Cryst. Solids*, **225**, 287 (1998)
  - 4 Travis Oliphant *et al*, "Comparison of stiffness estimated with vibration elastography to dynamic mechanical analyzer results.", 141st Meeting of the Acoustical Society of America, 4-8 June 2001 in Chicago, Illinois.
  - 5 *wave propagation in elastic solids* / J.D.ACHENBACH/ North Holland publishing co.1973

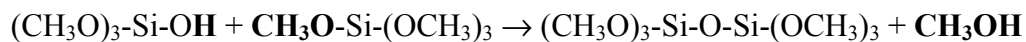
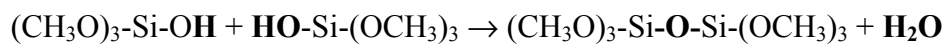
## I Annexe 1.

Le procédé sol-gel s'apparente à la synthèse de polymères organiques. Il consiste à former un réseau d'oxyde par polymérisation de précurseurs moléculaires alcoxydes du type  $M(OR)_z$  où  $M = Si, Ti, Zr...$ ,  $R$  un groupement alkyle et  $z$  le degré d'oxydation de  $M$ . Par exemple en partant du TétraméthoxySilane (TMOS),  $Si(CH_3)_4$ , cette polymérisation peut se décomposer en deux étapes principales :

- **Hydrolyse** : Création d'un groupement réactif  $M-OH$  :



- **Condensation** : Elimination d'une molécule d'eau ou d'alcool et formation d'un pont oxo  $Si-O-Si$  :



L'alcoxyde et l'eau étant insolubles, on travaille en milieu homogène en utilisant l'alcool parent de l'alcoxyde comme solvant ( $CH_3OH$ ).

En réalité, les étapes d'hydrolyse et de condensation sont concertées et peuvent conduire à la formation de sol, de gel ou de précipité car suivant les conditions opératoires, on peut favoriser l'une ou l'autre de ces réactions. A la fin du processus, le matériau obtenu peut se décrire comme un maillage dont le squelette est composé d'atomes de silicium reliés par des ponts oxo. La nature et la qualité de ce matériau dépend fortement du contrôle de ces deux étapes.

Un des moyens de jouer sur la texture du matériau est de modifier le pH de l'eau introduite pour déclencher la polymérisation. En effet, les alcoxydes de silicium étant assez peu réactifs, on peut augmenter les vitesses de réactions en ajoutant des catalyseurs acides ou basiques.

La nature du catalyseur permet aussi de modifier la nature du matériau obtenu. Lorsqu'on utilise un catalyseur basique ( $NH_4OH$  par exemple), on favorise les réactions de

condensation par rapport aux réactions d'hydrolyse. On forme alors des espèces très ramifiées qui conduisent à des structures de gel dense d'aspect opaque.

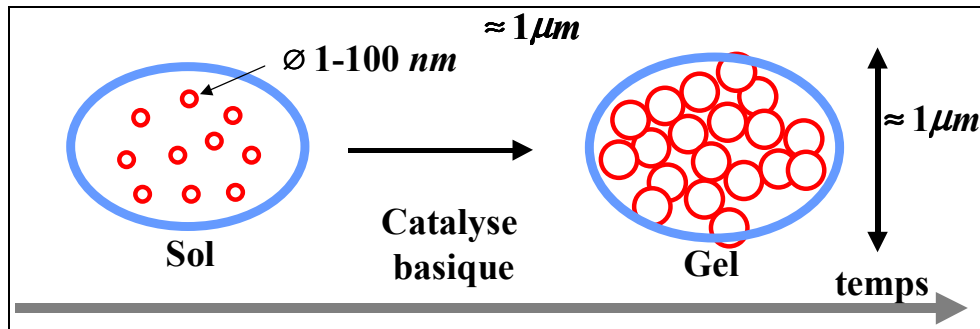


Figure 1 - Formation d'un gel dense lors de la catalyse basique

Lorsqu'on utilise un catalyseur acide (HCl par exemple), les réactions d'hydrolyse sont favorisées par rapport aux réactions de condensation. Il y a formation d'espèces peu ramifiées qui conduisent à des gels moins denses que ceux obtenus en catalyse basique. Ils présentent en général un aspect moins opaque.

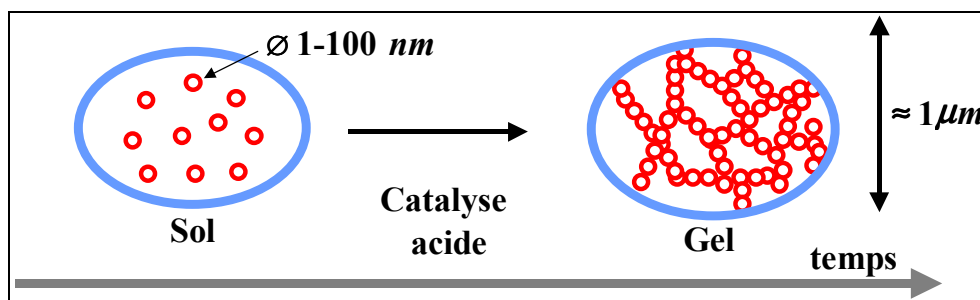


Figure 2 - Formation d'un gel peu dense lors de la catalyse acide

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un activateur nucléophile la DiMéthylAminoPyridine (DMAP). Ce catalyseur est une base faible ( $pK_a \approx 11$ ). Les gels obtenus sont tous légèrement opalescents. De plus ce type de catalyseur permet de faire varier le temps de gélification en jouant sur les paramètres suivant :

- ✓ La concentration initiale en TMOS, notée  $[Si]$  : Expérimentalement, on remarque que lorsque la concentration diminue, le temps de gélification augmente. En effet, une diminution du nombre initial de molécules permettant de former le réseau retarde le processus de gélification.

✓ Le taux d'hydrolyse  $h = \frac{[H_2O]}{[Si]}$  qui correspond à la quantité d'eau introduite au départ. Le

temps de gélification augmente lorsque le taux d'hydrolyse diminue.

✓ La température : Une augmentation de température entraîne une diminution du temps de gélification.

Les conditions de synthèse du gel étudié sont les suivantes :

$[Si] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $h = 8$  et  $T = 25 \text{ °C}$ . Dans ces conditions le temps de gélification est de 34 min.

## I   Annexe 2.

On considère la propagation des ondes dans une barre métallique de section circulaire. On cherche les fréquences de résonance du système. La propagation des ondes peut être modélisée par la relation de Hooke. Le vecteur déplacement s'écrit en coordonnées cylindriques sous la forme :

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$$

où  $u$  représente la composante radiale,  $v$  est la composante de torsion autour de l'axe du cylindre,  $w$  est la composante longitudinale.

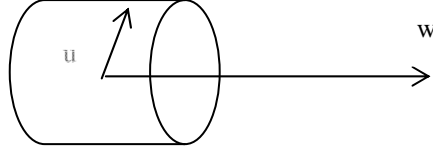


Figure 1 -      Coordonnées du vecteur position  $\vec{x}$

Le vecteur propagation peut s'écrire en fonction de deux potentiels  $\vec{\psi}$  (potentiel vecteur) et  $\varphi$  (potentiel scalaire) :

$$(1) \quad \vec{x} = \vec{\nabla} \varphi + \vec{\nabla} \wedge \vec{\psi}$$

On a :

$$\vec{\nabla} \varphi = \left( \vec{U}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{U}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{U}_z \frac{\partial}{\partial z} \right) \varphi$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{\psi} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} \psi_r \\ \psi_\theta \\ \psi_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_z}{\partial \theta} - \frac{\partial \psi_\theta}{\partial z} \\ \frac{\partial \psi_r}{\partial z} - \frac{\partial \psi_z}{\partial r} \\ \frac{\partial \psi_\theta}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_r}{\partial \theta} \end{pmatrix}$$

Les équations de propagation d'une oscillation harmonique dans un cylindre de section circulaire sont donc à partir de ces relations :

$$u = \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_z}{\partial \theta} - \frac{\partial \psi_\theta}{\partial z}$$

$$v = \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} + \frac{\partial \psi_r}{\partial z} - \frac{\partial \psi_z}{\partial r}$$

$$w = \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\partial \psi_\theta}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_r}{\partial \theta}$$

Les équations de propagation des composantes de  $\psi_z$  et  $\varphi$  sont :

$$(2) \quad \nabla^2 \varphi = \frac{1}{c_L^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}$$

$$(3) \quad \nabla^2 \psi_z = \frac{1}{c_T^2} \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial t^2}$$

Les équations de propagation pour  $\psi_r$  et  $\psi_\theta$ .

$$(4) \quad \nabla^2 \psi_r - \frac{\psi_r}{r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial \psi_\theta}{\partial \theta} = \frac{1}{C_T^2} \frac{\partial^2 \psi_r}{\partial t^2}$$

$$(5) \quad \nabla^2 \psi_\theta - \frac{\psi_\theta}{r^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial \psi_r}{\partial \theta} = \frac{1}{C_T^2} \frac{\partial^2 \psi_\theta}{\partial t^2}$$

On pose une condition de jauge sur le potentiel :  $\vec{\nabla} \cdot \vec{\psi} = 0$

$$\text{On a : } \varphi = \varphi(r, \theta, z, t)$$

L'onde ne se propage que dans la direction des z, on peut donc écrire par séparation des variables :

$$(6) \quad \varphi = \phi(r) \gamma(\theta) e^{i(kz - \omega t)}$$

On remplace l'équation (6) dans l'équation (3). Comme chaque membre de l'équation doit être nul par rapport aux variables r et  $\theta$ , on obtient :

$$(7) \quad \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} + \left( \frac{\omega^2}{C_L^2} - k^2 \right) \phi - \frac{n^2}{r^2} \phi = 0$$

$$(8) \quad \frac{d^2 \gamma}{d\theta^2} + n^2 \gamma = 0 \text{ avec } n \in \mathbb{N}.$$

Les équations (7-8) admettent des solutions sous la forme :

$$(9) \quad \varphi = (A_1 \cos(n\theta) + A_2 \sin(n\theta)) J_n(pr) e^{i(kz - \omega t)} \text{ avec } p^2 = \frac{\omega^2}{C_L^2} - k^2 \text{ et } k =$$

$$2\pi/\lambda.$$

$J_n$  représente la fonction de Bessel de n<sup>ième</sup> espèce, dans cette étude, on prendra n=0 (pas de mouvement de torsion). On a donc :

$$(10) \quad \varphi = A_1 J_0(pr) e^{i(kz - \omega t)}$$

De la même façon, on obtient avec la méthode de séparation des variables sur le potentiel  $\psi$  les résultats suivants où :

$$(11) \quad \psi_z = 0$$

$$(12) \quad \psi_r = 0$$

$$(13) \quad \psi_\theta = C J_1(qr) e^{i(kz - \omega t)} \text{ avec } q^2 = \frac{\omega^2}{C_T^2} - k^2$$

On reprend les coordonnées du vecteur déplacement  $\mathbf{x}$ , on a :

$$(14) \quad u = \frac{\partial \varphi}{\partial r} - \frac{\partial \psi_\theta}{\partial z} \Rightarrow u = (-ApJ_1(pr) - ikCJ_1(qr)) e^{i(kz - \omega t)}$$

$$(15) \quad v = \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \Rightarrow v = 0$$

$$(16) \quad w = \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\partial \psi_\theta}{\partial r} \Rightarrow w = (ikAJ_0(pr) + qCJ_0(qr)) e^{i(kz - \omega t)}$$

On utilise maintenant les conditions aux limites :

En  $r = a$ , où a désigne le rayon du cylindre, on doit avoir  $u = 0$  et  $v = 0$ , on obtient les deux équations suivantes :

$$(17) \quad \begin{cases} ApJ_1(pa) + CkqJ_1(qa) = 0 \\ AikJ_0(pa) + CqJ_0(qa) = 0 \end{cases}$$

On a donc, sous forme matricielle :

$$(18) \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} pJ_1(pa) & ikqJ_1(qa) \\ ikJ_0(pa) & qJ_0(qa) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix}$$

Pour que le système ait des solutions, il faut que le déterminant de la matrice soit nul. On a donc :

$$(19) \quad \boxed{pqJ_1(pa)J_0(qa) + k^2J_1(qa)J_0(pa) = 0}$$

On pose la fonction :

$$F(f) = pqJ_1(pa)J_0(qa) + k^2J_1(qa)J_0(pa)$$

L'objectif est de trouver les fréquences de résonance du système. Celles-ci correspondent aux solutions de l'équation (19). Dans la fonction  $F(f)$ , les fréquences apparaissent dans les quantités p et q.