(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
3 mai 2007 (03.05.2007)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/048890 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G01N 11/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/002105

(22) Date de dépôt international :
14 septembre 2006 (14.09.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0510988 27 octobre 2005 (27.10.2005) FR

(71) Déposant : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR]; 25, rue Leblanc, Immeuble "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs: **BARONI, Patrick**; 423 Bât. C Res Daunière, F-91940 Les Ulis (FR). **MENDIL, Hakima**; 34, rue des 15 Arpents, F-94320 Thiais (FR). **NOIREZ, Laurence**; 8, allée Pierre Delarue Nouvellière, F-91140 Orsay (FR).

(74) Mandataires : **JACQUARD, Philippe** etc.; CABINET ORES, 36, rue de St Petersbourg, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

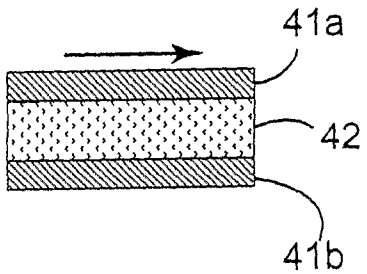
(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title:** METHOD AND DEVICE FOR DETERMINING AT LEAST ONE DYNAMIC PROPERTY OF A DEFORMABLE FLUID OR SOLID MATERIAL

(54) **Titre :** PROCEDE ET DISPOSITIF POUR LA DETERMINATION D'AU MOINS UNE PROPRIETE DYNAMIQUE D'UN MATERIAU FLUIDE OU SOLIDE DEFORMABLE



(57) **Abstract:** The invention concerns a method for determining at least one dynamic characteristic of a sample of a deformable fluid or solid material, comprising contacting said sample (24, 42) with at least one interactive surface (23, 25, 41a, 41b); implementing a relative movement between said sample (24, 42) and said interactive surface (23, 25, 41a, 41b); and measuring (26) at least one dynamic of kinematic quantity for the sample (24, 42) and/or said interactive surface (23, 25, 41a, 41b). The invention is characterized in that said interactive surface (23, 25, 41a, 41b); has an intrinsic wettability with respect to the material higher than that of the metals. The invention also concerns a device for implementing said method. In accordance with particular embodiments, said interactive surface (23, 25, 41a, 41b) is made of high-density sintered ceramics or of single-crystal silicon or germanium, preferably having a zero open porosity and an arithmetic roughness parameter less than 12.5 ?m, preferably between 0.4 and 1.6 ?m.

(57) **Abrégé :** Procédé de détermination d'au moins une caractéristique dynamique d'un échantillon d'un matériau fluide ou solide déformable, comportant la mise en contact dudit échantillon (24, 42) avec au moins une surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) ; la mise en œuvre d'un mouvement relatif entre ledit échantillon (24, 42) et ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) ; et la mesure (26) d'au moins une grandeur dynamique ou cinématique pour l'échantillon (24, 42) et/ou ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) ; caractérisé en ce que ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) présente une mouillabilité intrinsèque vis à vis du matériau supérieure à celle des métaux. Dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé. Selon des modes de réalisation particuliers, ladite surface d'interaction (23, 25) est en céramique frittée à haute densité ou bien en silicium ou germanium monocristallin, de préférence ayant une porosité ouverte nulle et un paramètre de rugosité arithmétique inférieur à 12,5 µm et de préférence compris entre 0,4 et 1,6 µm.

WO 2007/048890 A1

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCEDE ET DISPOSITIF POUR LA DETERMINATION D'AU MOINS UNE PROPRIETE DYNAMIQUE D'UN MATERIAU FLUIDE OU SOLIDE DEFORMABLE

L'invention porte sur un procédé de détermination d'au moins une caractéristique dynamique d'un échantillon d'un matériau fluide ou solide déformable et sur un dispositif pour la mise en œuvre d'un tel procédé. L'invention s'applique en particulier aux mesures de rhéologie et de viscosité.

Au sens de l'invention le terme « solide déformable », correspond à un matériau ayant une réponse élastique à des taux de déformations supérieurs à 0,01%.

La rhéologie est une discipline qui traite des propriétés dynamiques des liquides et matériaux en examinant leur réponse à l'action d'une contrainte [G. Couarraze et J.L. Grossiord, "Initiation à la Rhéologie", Ed. Lavoisier]. Cette discipline s'est rapidement imposée comme étant la technique de caractérisation des fluides mais aussi des matériaux présentant des comportements intermédiaires entre le solide parfait et le fluide modèle (newtonien) ; c'est à dire la très grande majorité des matériaux que l'on nomme classiquement fluides viscoélastiques et qui contient un nombre grandissant de substances de part l'apparition d'une grande variété de nouveaux produits au comportement complexe, par exemple les émulsions, les mousses, les boues, les gels et biogels, les pâtes et pâtes cimentaires, les produits pétroliers et bien sûr les polymères et élastomères).

Les mesures rhéologiques sont généralement réalisées à l'aide de dispositifs commerciaux, en particulier des rhéomètres à symétrie de mouvement axiale (rotation) sur lesquels le matériau peut être sollicité soit en mode oscillatoire avec des fréquences généralement comprises entre 0,01 rad/s et 100 rad/s (mesures des propriétés viscoélastiques, viscosité), soit en mode continu, c'est à dire imposant une rotation continue (étude des propriétés d'écoulement, généralement appelée rhéologie non-linéaire) ou une contrainte constante (étude de la relaxation de contrainte, fluage). Il existe sur le marché de très nombreux rhéomètres à contrainte imposée ou à déformation imposée. Ces rhéomètres sont quotidiennement utilisés dans

l'industrie, le développement et la recherche comme instruments de caractérisation des fluides, et en particulier des matières plastiques. Ils sont construits et commercialisés par des sociétés spécialisées (TA-Instruments, Rheometric, Bohlin, Physica, Haake, Anton Paar, Thermo Rheo...) ayant une expérience de longue date pour cette instrumentation.

Il est également connu d'utiliser des piézorhéomètres, qui utilisent le déplacement oscillant micrométrique d'une membrane piézoélectrique pour assurer la sollicitation en déformation d'un échantillon. Il est convenu par la société des rhéologues que les mesures réalisées avec un piézorhéomètre sont similaires à celles des rhéomètres conventionnels [J. Crassous et al., J. of Rheology, 49 (2005) 851].

Qu'elles soient effectuées à l'aide d'un rhéomètre conventionnel ou d'un piézorhéomètre, les mesures rhéologiques sont entièrement tributaires des conditions d'interaction entre l'échantillon et une surface d'interaction du rhéomètre (support de l'échantillon). Lorsque l'interaction du matériau avec le support n'est pas suffisamment intense, la résistance du produit à la sollicitation de déformation (ou de contrainte) imposée et mesurée par le rhéomètre, est incomplètement prise en compte (conditions de glissement partiel ou total). Assurer des conditions de non-glissement du matériau par rapport au substrat est donc essentiel, sans quoi aucune information quantitative sur la contribution solide (module élastique) et la contribution visqueuse (module visqueux ou de perte) n'est possible.

Jusqu'à une époque récente on considérait que des conditions de non-glissement étaient garanties pour la majorité des expériences de rhéologie, en particulier en ce qui concerne les fluides peu visqueux. Des études récentes on montré que ce n'est pas toujours le cas.

Le groupe de P. Martinoty est parvenu à minimiser les facteurs de glissement lors d'études effectués sur des échantillons de faibles épaisseurs (moins de 150 µm) en utilisant un piézorhéomètre équipé de surfaces d'interaction traitées d'une manière appropriée. Ces surfaces d'interaction sont des surfaces de verre classiques de qualité optique, rainurées dans le sens perpendiculaire au mouvement (ces rainures

produisent des défauts macroscopiques de plusieurs microns alors que l'épaisseur moyenne d'utilisation est de l'ordre de 20-30 microns) ou soumises à des traitements chimiques ou à des irradiations pour faire apparaître des charges en surface. Dans ces conditions (non-glissement), il a été montré que la réponse rhéologique d'un film de polymère standard (polystyrène) n'est pas celle d'un fluide viscoélastique mais celle d'un gel. Ceci se traduit par l'invariance du module élastique avec la fréquence [D. Collin et P. Martinoty, Physica A 320 (2003) 235].

L'utilisation de la méthode développée par cette équipe fait peser sur l'opérateur des contraintes importantes. En effet, les glissements ne sont évités que dans des conditions de très faibles déplacements du substrat par rapport au produit, ce qui impose d'utiliser des échantillons de faible épaisseur [G. Ash et collaborateurs, « Les capteurs en instrumentation », Dunod, 5ième Ed. (2001) 506)] et de prêter une attention particulière à l'état de surface des supports. A titre d'exemple, les taux de déformations appliquées par D. Collin et P. Martinoty sont de l'ordre de 0,01% et les mesures sont réalisées à faibles épaisseurs <150µm; le déplacement est de l'ordre de 0,01µm. Les rhéomètres conventionnels ne permettent pas d'effectuer des mesures à des déplacements aussi faibles, par conséquent il est nécessaire d'utiliser des piézorhéomètres, qui sont coûteux et nécessitent d'un travail de mise au point important. En outre les piézorhéomètres sont particulièrement pénalisés pour des études en fonction de la température, car les constantes piézoélectriques sont généralement fortement dépendantes de la température (effet pyroélectrique) et augmentent l'incertitude sur la mesure d'autant plus que la température est élevée ; de plus, au delà de la température de Curie (généralement 200°C), les propriétés piézoélectriques sont perdues.

Un autre inconvénient de la technique utilisée par D. Collin et P. Martinoty est que les traitements surfaciques permettant de minimiser les glissements sont altérables mécaniquement, chimiquement et dans le temps, ce qui pose des problèmes de reproductibilité des mesures.

Un but de l'invention est de procurer un procédé et un dispositif pour effectuer des mesures rhéologiques et/ou de viscosité permettant de minimiser ou supprimer les effets de glissement entre un échantillon et son support, tout en étant plus simples à réaliser, moins coûteuses, plus reproductibles et/ou permettant de surmonter les limitations des piézorhéomètres dans les études en fonction de la température.

Selon l'invention, un tel but est atteint par un procédé de détermination d'au moins une caractéristique dynamique d'un échantillon d'un matériau fluide ou solide déformable, comportant :

- la mise en contact dudit échantillon avec au moins une surface d'interaction ;
- la mise en œuvre d'un mouvement relatif entre ledit échantillon et ladite surface d'interaction ;
- la mesure d'au moins une grandeur dynamique ou cinématique pour l'échantillon et/ou ladite surface d'interaction et la détermination, à partir de ladite mesure, d'au moins une caractéristique dynamique dudit échantillon,

caractérisé en ce que ladite surface d'interaction présente une mouillabilité intrinsèque vis à vis du matériau supérieure à celle des métaux.

Par « grandeur dynamique ou cinématique » on entend, par exemple, une fréquence, une contrainte, une amplitude, une déformation, une vitesse, une accélération ou une force. Par « caractéristique dynamique » on entend une caractéristique propre à l'échantillon, tel qu'un module élastique et/ou un module visqueux, déterminé à partir de la mesure d'une ou de plusieurs grandeurs dynamiques ou cinématiques.

L'utilisation d'une surface d'interaction selon l'invention permet d'améliorer l'interaction entre l'échantillon et le support à tel point que les glissements sont fortement réduits ou essentiellement supprimés même dans les conditions d'utilisation des rhéomètres conventionnels (déplacements plus importants et échantillons plus épais que dans le cas des mesures utilisant un piézorhéomètre), relâchant ainsi les contraintes que la

technique de l'art antérieur imposait à l'expérimentateur. En outre, une surface d'interaction selon l'invention présente une stabilité accrue, qui permet de réduire les coûts et d'améliorer la reproductibilité des mesures.

Selon des modes de réalisation particuliers du procédé de l'invention :

- ladite surface d'interaction peut présenter un paramètre de rugosité arithmétique inférieur à 12,5 µm, de préférence compris entre 0,1 et 3,2 µm et avantageusement entre 0,4 et 1,6 µm.
- ladite surface d'interaction peut présenter une porosité ouverte nulle ;
- ladite surface d'interaction peut présenter une énergie de surface à température ambiante supérieure à 1,2 J/m^2 ;
- ladite surface d'interaction peut être constituée d'une céramique frittée « à haute densité », typiquement composée essentiellement d'oxydes, nitrures et/ou carbures et présentant une densité supérieure à 2,7 ; en particulier ladite céramique peut être constituée ou préparée à partir de Al_2O_3, MgO, SiO_2, SiC, ZrO_2 ou un mélange de ces derniers, et/ou être obtenue par frittage à une pression supérieure ou égale à 1 MPa et à une température supérieure ou égale à 1500°C ;
- ladite surface d'interaction peut être constituée d'un monocristal, en particulier un monocristal à base de silicium, de germanium, d'oxydes ou de carbures tels que Al_2O_3, MgO ou SiC;
- le procédé peut comporter la mise en contact dudit échantillon avec au moins deux surfaces d'interaction et la mise en oeuvre d'un mouvement relatif entre lesdites deux surfaces d'interaction ;
- ladite grandeur dynamique ou cinématique peut être une grandeur relative de l'échantillon par rapport à la surface d'interaction, par exemple un déplacement relatif ;
- ladite grandeur dynamique ou cinématique peut être choisie parmi une fréquence, une contrainte, une amplitude, une déformation, une vitesse, une accélération et une force.

Le but ci-dessus est également atteint à l'aide d'un dispositif selon l'invention, comportant :

- au moins une surface d'interaction destinée à être mise en contact avec ledit échantillon ; et
- un moyen pour imposer un mouvement relatif entre ledit échantillon et ladite surface d'interaction,

caractérisé en ce que ladite surface d'interaction présente une mouillabilité intrinsèque vis à vis du matériau supérieure à celle des métaux.

Selon des modes de réalisation particuliers du dispositif de l'invention :

- ladite surface d'interaction peut être telle que définie ci-dessus ;
- le dispositif peut comporter au moins un capteur pour mesurer au moins une grandeur dynamique ou cinématique pour l'échantillon et/ou ladite surface d'interaction ;
- ledit capteur et ledit moyen pour imposer un mouvement relatif entre ledit échantillon et ladite surface d'interaction peuvent être placés sur un même axe ;
- ledit moyen pour imposer un mouvement relatif entre ledit échantillon et ladite surface d'interaction peut comporter une deuxième surface d'interaction, et également comporter un éventuel moyen pour imposer un mouvement relatif entre lesdites deux surfaces d'interaction ;
- ledit capteur peut être choisi parmi un capteur de force, un capteur de couple et un capteur de déplacement.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description faite en référence aux dessins annexés donnés à titre d'exemple et qui représentent, respectivement :

- la figure 1a, une photographie d'une goutte sur une surface ;
- la figure 1b, une représentation de l'angle de contact entre la goutte et la surface de la figure 1a ;

- la figure 2, une représentation schématique de la boucle d'asservissement simplifiée d'un rhéomètre à déformation imposée ;
- la figure 3, l'évolution de l'angle de contact θ en fonction du temps t (s) pour une goutte de polybutylacrylate déposée sur différents surfaces ;
- les figures 4a à 4g, des représentations schématiques de différents dispositifs et méthodes selon l'invention ;
- les figure 5a et 5b, respectivement, une photographie d'un front de goutte sur une surface en alumine (Al_2O_3) et en aluminium ;
- les figures 6a et 6b, respectivement, des courbes viscoélastiques montrant la dépendance fréquentielle des modules visqueux et élastiques pour des surfaces d'interaction standards en aluminium, (a) et pour des surfaces d'interaction selon l'invention (b) ;
- les figures 7a et 7b, respectivement, une représentation schématique d'une coupe dans l'épaisseur d'une surface d'interaction selon l'invention après fraisage en bout avec outils diamantés et une photographie de cette même surface.

Dans un rhéomètre conventionnel, par exemple du type ARES de TA-Instruments, un échantillon du matériau à étudier est placé en contact entre deux supports (surfaces d'interaction), généralement des plateaux métalliques, qui ont pour objet de transmettre à l'échantillon une contrainte de déformation. La déformation de l'échantillon peut résulter de l'application d'une force ou de l'application d'une déformation (rhéomètre à déformation imposée). Le mouvement peut être généré par le plateau inférieur, le plateau supérieur restant fixe ou l'inverse. Dans un rhéomètre à déformation imposée "vraie", le moteur qui entraîne la déformation de l'échantillon est relié au premier plateau support échantillon et le capteur de force est relié au second plateau. Le capteur applique une force de manière à stabiliser l'arbre du second plateau. Ce procédé de mesure rend fidèlement compte de la déformation de l'échantillon car la mesure et la déformation sont découplées. Le support est ici constitué de deux plateaux distincts.

Le schéma de la figure 2 représente la boucle d'asservissement simplifiée d'un rhéomètre à déformation imposée. Le schéma permet en particulier de situer où intervient la contribution de l'interface échantillon et support (plateaux) dans la boucle de mesure. Le régulateur de pilotage 20 du moteur 21 qui entraîne la déformation reçoit une consigne et la transmet au moteur. Le moteur 21 engendre un mouvement ou une vitesse angulaire Ω. Un contrôle du déplacement est alors effectué à l'aide du contrôleur 22 afin de maintenir un déplacement équivalent à ce qui est demandé. Le moteur 21 est en contact avec le premier plateau 23, qui est en interaction avec l'échantillon 24. La transmission du déplacement à l'échantillon est entièrement conditionnée par ses propriétés d'adhérence entre les deux matériaux. Le mouvement réellement transmis à l'échantillon est Ω'. Enfin, la transmission de la déformation au deuxième plateau 25 (dit plateau de mesure), équipé d'un capteur 26 est également conditionnée par la qualité de l'adhérence entre l'échantillon 24 et ledit plateau de mesure 25. Soit Ω1, le mouvement lu par le capteur. La mesure finale de la boucle d'asservissement conduit à la mesure de : Ω – Ω1, où Ω correspond au couple déterminant la vitesse angulaire imposée par le moteur et Ω1 le couple nécessaire à l'arrêt de l'arbre capteur ou le déphasage qui y est mesuré (bloc 27).

Les pertes possibles d'adhérence, donc de transmission de couple Ω entre les plateaux et l'échantillon, sont représentées sur le schéma par les blocs "frottements ou glissements" identifiés par les références 28 et 29. Elles ne sont donc pas prises en compte dans la mesure. Cette perte est considérée à tort inexistante ou négligeable dans la plupart des mesures rhéologiques (déterminées dans des conditions de régime linéaire). Les inventeurs ont montré que la prise en compte de ces pertes de transmission modifie fondamentalement le spectre de réponse dynamique de l'échantillon, et par conséquent les connaissances des propriétés physiques du matériau.

Selon l'invention, les problèmes associés aux glissements dans les mesures rhéologiques peuvent être résolus d'une manière satisfaisante en utilisant des supports, ou surfaces d'interaction, présentant

des propriétés spécifiques, définies notamment à l'aide de paramètres tels que la mouillabilité, la porosité ouverte et la rugosité (paramètre de rugosité arithmétique).

La mouillabilité d'une surface, qui est fonction de l'énergie de surface, peut être déterminée par le test de la goutte (dépôt d'un produit fluide ou solide déformable) s'étalant sur une surface, illustré par les figures 1a et 1b. L'angle de contact θ (figure 1b) fournit une mesure simple et efficace de l'interaction entre l'échantillon et le substrat [T. Young, Phi. Trans. R. Soc. London 95 (1805) 65]. L'équation de Young relie l'angle de contact θ à l'énergie de surface du produit par la relation: $\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cdot \cos \theta$, où σ_{SG} est l'énergie ou tension de surface de la zone solide-gaz, σ_{SL} l'énergie ou tension de surface de la zone frontalière entre le support et l'échantillon et σ_{LG}, l'énergie ou tension de surface liquide-gaz.

En particulier, les Inventeurs recommandent d'effectuer une mesure dynamique de mouillabilité, consistant à observer l'évolution en fonction du temps dudit angle de contact θ entre la surface 10 et la goutte 11. La relation entre l'angle de contact et l'énergie de surface est donnée par l'équation de Young [Phil. Trans. R. Soc. A 95 (1805) 65]. D'autres méthodes de mesures connues dans le domaine peuvent cependant être employées. Les surfaces d'interaction selon l'invention ont de préférence un angle de contact θ inférieur à celui des métaux ou alliages métalliques non traités chimiquement (oxydation, nitruration ou autres) ainsi que les verres (silicates fondues) pour un même produit. Selon l'invention, il est préférable que la surface d'interaction soit choisie telle que l'angle de contact θ entre celle-ci et le matériau à étudier (fluide ou solide déformable) évolue au cours du temps pour atteindre asymptotiquement un angle nul (mouillabilité totale) ou un angle largement inférieur (typiquement inférieur à 45° dans le cas de l'eau) à ceux obtenus avec des surfaces utilisés communément pour réaliser les supports d'échantillon dans les rhéomètres du commerce, c'est-à-dire les métaux, en particulier les aciers inoxydables et l'aluminium, ou les verres de

silicates fondus (pour ces matériaux, l'angle de contact de l'eau dépasse les 60°).

La figure 3 montre l'évolution de l'angle de contact θ en fonction du temps t (s) pour une goutte de polybutylacrylate déposée sur différentes surfaces : acier inoxydable de type X2CrNi18-9 (acier fortement allié avec 0,02% de carbone, 18% de chrome et 9% de nickel) [Norme NF EN 10 269] (□), verre (◊), aluminium (+), alumine (Al_2O_3 polycristallin) frittée haute densité (•), ZrO2 haute densité (×), CTU092 (acronyme pour Céramique Technique Usinable - nomenclature Final) (Δ),SiC monocristallin (■), Al_2O_3 monocristallin phase alpha (♦) et silicium monocristallin (o). Pour que les mesures soient comparables, ces matériaux présentent des états de surface presque identiques, c'est à dire des paramètres de rugosités de l'ordre de Ra = 0,8 à 1,6µm (voir ci-après pour la définition du paramètre Ra).

La mesure de l'angle de contact θ a été réalisée à l'aide d'une caméra munie d'un objectif macroscopique, à un rythme de 0,25 à 1 image/min. Les images ont été numérisées et enregistrées sur support numérique, puis l'angle entre le front de la goutte et le substrat a été déterminé par un traitement numérique de l'image.

Compte tenu des différences d'énergie de surface, différents essais de mouillage sont réalisés. Un premier test est effectué avec de l'eau distillée sur l'aluminium, l'acier inoxydable, le silicium et l'alumine non poreuse. Cette mesure préliminaire montre que la goutte d'eau est, en quelques instants, beaucoup plus étalée sur l'alumine et le silicium que sur l'aluminium, l'acier inoxydable ou le verre (silicate). L'alumine, ainsi que sa forme cristalline (corindon), et le silicium présentent une excellente mouillabilité vis à vis du polybutylacrylate, quantitativement après un temps de 20 minutes, $\theta<20°$ pour la céramique et le silicium, tandis que sur l'aluminium ou l'acier inoxydable, $\theta>30°$).

Les essais de mouillage sont effectués dans les conditions ordinaires d'utilisation en rhéologie. Dans l'exemple qui suit, l'échantillon est un polymère standard, le polybutylacrylate, qui est un composé organique

hydrophobe de faible masse moléculaire (Mw = 5000g/mol, polydispersité 1,1) mesuré à température ambiante (25°C). L'évolution de l'angle de contact du polybutylacrylate en fonction du temps est illustrée en figure 3 et le temps de référence pour la comparaison est choisi à 70 min.

Les tests montrent que le plus mauvais mouillage est celui obtenu avec un support en acier inoxydable (symbole □) (acier inoxydable utilisé 304L(X2CrNi18-9) [Norme NF EN 10 269]. En effet, l'angle obtenue 70 min après le dépôt de goutte, est de: $\theta = 24° \pm 1°$. Par ordre croissant de mouillabilité, on classe ensuite le verre (symbole ◊) avec un angle de $\theta = 20° \pm 1°$, puis l'aluminium (symbole +) (AG3 contenant 97% d'aluminium et 3% de magnésium), avec un angle de contact de $\theta = 19.5°$. On peut remarquer sur la Figure 5 que la partie moléculaire (définie par le film mince s'étendant en amont de la goutte – référence 12 sur la figure1b) est totalement absente sur l'aluminium ainsi que sur l'acier inox ou le verre. Ceci signifie que l'énergie de surface n'est pas assez forte pour générer la partie moléculaire qui permettra l'étalement total de l'échantillon. D'autre part, pour le verre, l'aluminium et l'acier inoxydable, on remarque que l'angle de contact atteint une valeur stationnaire non nulle très rapidement (t = 20 min) équivalente à celle mesurée 100 min plus tard. Le mouillage du polymère n'est donc jamais complet dans le cas de surface d'aluminium, d'acier inoxydable et de verre (silicate).

Dans le cas des céramiques, et en particulier pour le ZrO2 haute densité (Fig.3 : symbole ×), on peut remarquer la partie moléculaire visible au niveau de la goutte, même si l'angle de contact se stabilise à $\theta = 15° \pm 1°$.

Dans le cas du dépôt sur de l'alumine frittée haute densité (Al_2O_3 polycristallin) (Fig.3 : symbole •) et le CTU902 (Fig.3 : symbole Δ), la partie moléculaire est très développée (voir la figure 5a). La mesure montre que l'angle de contact θ diminue très vite et qu'après 70 min, il est inférieur à 10°. Deux heures après le dépôt de goutte, le mouillage de la pièce est total, l'angle θ est alors nul. La comparaison réalisée avec une surface en silicium

montre que la courbe de l'évolution de l'angle de contact avec le temps de l'alumine frittée est superposable avec celle faite avec CTU902. Ces conditions sont optimales, la tension de surface du liquide test étant inférieure à la tension de surface critique du support échantillon.

Enfin, le SiC monocristallin (■) permet d'avoir une mouillabilité totale dans un temps de 40 minutes et l'alumine monocristalline (♦) en 1h environ.

Alors que la quasi-totalité des expériences de rhéologie sont réalisées avec des supports échantillon en aluminium ou en acier inoxydable, les inventeurs ont découvert qu'il est avantageux d'utiliser des supports présentant une mouillabilité élevée. L'étude ci-dessus montre que le meilleur résultat de mouillabilité est obtenu à l'aide de céramiques de type CTU902 ou Al_2O_3, monocristallin ou polycristallin fritté haute densité, le SiC monocristallin (Fig.3 : symbole ■) et le silicium monocristallin (Fig.3 : symbole o).

D'une manière générale, selon l'invention, il est préférable qu'au moins une surface d'interaction (support de l'échantillon) soit constituée de céramique frittée haute densité ou de monocristaux. Une céramique est définie comme un matériau composé d'au moins un élément d'électronégativité supérieure à 1,7 selon le critère de Pauling-Miller [« The Nature of the Chemical Bond », 3^{e} édition, Ed. Cornell University University Press, Ithaca, NY 1960, Etats-Unis]. Au sens de la présente invention, une « céramique frittée à haute densité » correspond plus précisément à un agglomérat d'oxydes, de nitrures ou de carbonates obtenu après déliantage, sous haute pression (> 1 MPa) et haute température (>1500°C) dont la densité est typiquement supérieure à 2.7 . Ce matériau est de conception récente, il présente des caractéristiques mécaniques proches (dureté) du diamant et un indice de porosité ouverte nulle [ISO 5017].

On utilisera avantageusement des céramiques dérivées du magnésium, de l'aluminium et du silicium qui amènent une conjugaison de l'électronégativité et la non-saturation des couches atomiques externes. Il est à noter que la plupart des oxydes métalliques peuvent constituer des céramiques, à l'exception des oxydes de fer ou de cuivre qui n'en forment

pas. Les céramiques préférées selon l'invention sont constituée, ou préparées à partir de Al_2O_3, MgO, SiO_2, SiC, ZrO_2. Les monocristaux préférés sont les monocristaux à base de Si ou Ge (c'est-à-dire constitués de ces éléments à l'état pur ou combinés avec O, C ou tout autre métalloïde), et les oxydes et carbures solides tels que Al_2O_3, MgO et SiC.

Par ailleurs, il est préférable que ladite céramique possède, en outre, des propriétés acido-basiques afin de pouvoir développer des interactions ioniques, acido-basiques, électrostatiques ou de van der Waals, avec l'échantillon. Ainsi, la céramique de type MgO peut agir comme base et attire davantage les composés de nature "acide", la céramique de type Al_2O_3 est amphotère et attire acides et bases, enfin le silicium est davantage considéré comme un acide, attirant bases ou les parties basiques des matériaux. De plus, les composés à électronégativité variable comme le magnésium (1,3 selon l'échelle de Pauling-Miller), l'aluminium (1,5) ou bien le silicium (1,8), c'est à dire correspondant à une famille d'éléments pouvant créer des liaisons covalentes, comme aussi le germanium, ont la possibilité de réaliser des liaisons de type, van der Waals, ioniques ou covalentes.

Selon un autre mode de réalisation, ladite au moins une surface d'interaction peut être constituée d'un agglomérat ou d'un monocristal d'un matériau ayant une énergie de surface qui dépasse celle des métaux (> 1,2 $J{\cdot}m^{-2}$ à température ambiante) comme le silicium pur. A titre de comparaison, les matériaux traditionnellement utilisés pour support échantillon en rhéologie sont : l'aluminium (avec une énergie de surface de 0,7 $J{\cdot}m^{-2}$) les aciers inoxydables (de 0,7 à 1,1 $J{\cdot}m^{-2}$) et les verres de type silicates fondus (entre 0,2 et 0,3 $J{\cdot}m^{-2}$) (mesures des énergies de surface effectués à température ambiante).

Selon un mode de réalisation préféré, la surface d'interaction est un matériau fritté exempt de porosité, plus précisément le constituant de base du support est une poudre très fine moulée sous pression à chaud [J.C. Chervin, « Céramiques et Matériaux pour l'optique, dans matériaux et joints d'étanchéité pour les hautes pressions », Lavoisier, tec et doc, 55 (1986) ; E.

Mistler, « Tape Casting » Engineering Material Handbook, 4, Ceramic and Glass, ASM International, Materials Park, Ohio (1987) ; A.C. Pierre, « Les Céramiques Techniques » Septima Ed. (1994).

La composition de ladite au moins une surface d'interaction est variable et peut être constituée d'une combinaison, de préférence sous forme d'agglomérat, des matériaux précédemment proposés.

Par ailleurs, et dans la mesure où plusieurs surfaces d'interaction sont employées, celles-ci pourront être de natures différentes pourvu qu'elles obéissent aux critères précités et permettent d'assurer des conditions de non-glissement dans les conditions standard d'utilisation des rhéomètres conventionnels.

Les matériaux céramiques ou monocristallins mentionnés ci-dessus présentent une bonne mouillabilité intrinsèque. Cela signifie que leur mouillabilité n'est pas tributaire d'un traitement de surface particulier, physique (irradiation) ou chimique, susceptible de s'altérer dans le temps.

La porosité ouverte est définie conformément à la norme. ISO 5017. Par exemple, la céramique de type CTU902, malgré ses propriétés de mouillabilité particulièrement bonnes, n'est pas adaptée à la mise en œuvre de la présente invention car elle est poreuse. Une surface poreuse serait traversée par l'échantillon, ce qui n'est généralement pas souhaité.

La rugosité de la surface d'interaction est définie à l'aide du paramètre de rugosité arithmétique, appelé Ra et ayant la dimension d'une longueur [Norme ISO 1302 et 12085] : il s'agit de la moyenne arithmétique de la hauteur des aspérités sur la surface du support en contact avec l'échantillon. Avantageusement, le paramètre Ra d'une surface d'interaction selon l'invention doit être inférieur à 12,5 µm et de préférence présenter une profondeur moyenne d'ondulation variable. Typiquement, le paramètre de rugosité arithmétique sera compris entre 0,1 et 3,2 µm, avantageusement entre 0,4 et 1,6 µm.

Il est préférable que la surface d'interaction soit obtenue à partir d'une surface plane du matériau constituant le support en pratiquant un usinage en bout à l'aide d'une fraiseuse ou en utilisant une poudre abrasive

ayant des grains de l'ordre du micron : le paramètre de rugosité arithmétique obtenu est alors de l'ordre 0,5 µm. De manière alternative, de telles surfaces d'interaction peuvent également être obtenues directement à l'aide d'une fraise diamant permettant d'atteindre le paramètre de rugosité arithmétique désiré, le grain de l'abrasif diamant correspondant au niveau de rugosité. Les figures 7a et 7b montrent respectivement une vue en coupe et en plan d'une surface d'interaction obtenue par l'utilisation d'une fraise diamant. On observe que la rugosité se présente sous la forme d'un ensemble de rainures parallèles. Cependant, contrairement aux procédés connus de l'art antérieur, l'orientation des rainures par rapport à la direction du mouvement relatif entre l'échantillon et la surface d'interaction n'est pas essentielle.

D'une manière préférée, la surface d'interaction est chimiquement et mécaniquement stable, présentant une résistance à la compression > 400MPa, une résistance à la flexion > 60 MPa et un module d'élasticité (de Young) > 100GPa.

Les figures 4a à 4g montrent différentes variantes de dispositifs selon l'invention. En particulier :

- la figure 4a correspond à un dispositif dans lequel l'échantillon 42 est placé entre deux surfaces d'interaction horizontales, 41a et 41b, qui se déplacent l'une par rapport à l'autre (mouvement de translation);
- la figure 4b correspond à un dispositif dans lequel l'échantillon 42 est placé entre deux surfaces verticales d'interaction 41a et 41b entre lesquelles l'échantillon s'écoule ou est déplacé ;
- la figure 4c correspond à un dispositif dans lequel l'échantillon 42 est placé entre deux cylindres coaxiaux 41a et 41b en rotation l'un par rapport à l'autre (géométrie de Couette) ;
- la figure 4d correspond à une bille qui se déplace dans un échantillon : dans ce cas il y a donc une seule surface d'interaction 41 entre le dispositif et l'échantillon 42 ; et
- les figures 4e à 4g correspondent à des dispositifs dans lesquels l'échantillon 42 est placé entre deux surface horizontales 41a et 41b

d'interaction en rotation l'une par rapport à l'autre. Le dispositif de la figure 4g se caractérise par une géométrie d'interaction cône-plan, alors que les dispositifs des figures 4e et 4f présentent une géométrie plan-plan.

Le mouvement relatif entre la surface d'interaction et l'échantillon peut être une rotation ou une translation. Dans le cas d'une rotation, l'échantillon subit en périphérie un déplacement Δl plus grand qu'au centre de rotation (Δl est proportionnel au rayon), et ce quelque soit la géométrie (plan-plan ou cône-plan, dans ce dernier cas, le taux de déformation est conservé). Les conditions de glissement varient en fonction de l'éloignement au centre de rotation, les risques de glissement entre l'échantillon et la surface d'interaction étant plus élevés aux bords. Cette difficulté est absente dans le cas d'une translation car le déplacement est identique en tout point de la surface, donc les conditions de glissement sont elles aussi uniformes. Avantageusement le déplacement sera donc une translation. Selon un mode de réalisation préféré le déplacement est de type oscillatoire pour accéder aux caractéristiques viscoélastiques (mesure des modules élastiques et de perte) dans des conditions non-perturbatives (appelé régime linéaire, généralement obtenu en appliquant une oscillation de très faible amplitude). Selon un autre mode de réalisation le mouvement est de type continu pour accéder aux propriétés d'écoulement du matériau (viscosité, contrainte seuil).

De manière avantageuse, le dispositif comporte au moins un capteur 44 pour mesurer au moins une grandeur physique, en particulier dynamique ou cinématique, d'un échantillon 42 et/ou d'une surface d'interaction 41a et 41b. De préférence le dispositif comporte au moins un moyen pour appliquer un déplacement à au moins une surface d'interaction ou à l'échantillon, avantageusement ce moyen 43 peut être une masse soumise à la gravité (figure 4d) ou un moteur. Il est particulièrement avantageux que lesdits au moins un moteur et au moins un capteur soient axialement mécaniquement indépendants tout en pouvant être coaxiaux (figure 4f).

Le capteur de force 44 et le moteur 43 sont de préférence placés sur un même axe (figure 4e, 4f et 4g), le capteur mesure alors la résistance mécanique, par une mesure directe de grandeurs physiques comme la vitesse et l'accélération, induite par l'échantillon lors de la transmission de la déformation ou la contrainte (force) appliquée par le moteur. De manière avantageuse, comme dans le cas des dispositifs de la figure 4e, le capteur de force 44 et le moteur 43 peuvent être découplés, ainsi le moteur qui entraîne la déformation de l'échantillon peut être relié à une surface d'interaction indépendante et le capteur de force relié à une autre surface d'interaction ; dans ce cas de figure, le capteur mesure directement la force transmise par l'échantillon sollicité sous déformation car la mesure et la déformation sont découplées. Au contraire, dans les dispositifs des figures 4f et 4g le capteur de force 44 et le moteur 43 sont coaxiaux mais ne sont pas indépendants.

Les modes de réalisation des figures 4a à 4c et 4e à 4f, comportant un moteur pour appliquer un mouvement ou une force, telle qu'une déformation ou une contrainte, à l'échantillon ainsi qu'un capteur de force pour effectuer les mesures dynamiques, et dans lesquels la surface d'interaction est composée de deux parties indépendantes, plateaux (de type plan-plan ou cône-plan) ou cylindres (géométrie Couette), au contact desquelles l'échantillon est sollicité correspondent à des rhéomètres. Le mode de réalisation de la figure 4d, dans lequel la surface d'interaction se présente sous la forme d'une sonde (poids, bille) ou d'une micro-sonde (dans le cas de la micro-rhéologie) correspond à un viscosimètre. Le viscosimètre de la figure 4d est dépourvu d'un moteur et met simplement à profit la gravité pour réaliser le déplacement.

L'exemple ci-après rend compte de l'amélioration de la réponse rhéologique obtenue grâce à l'invention dans le cadre de l'utilisation d'un rhéomètre standard à supports coaxiaux (plan-plan, cone-plan, Couette). En plus des supports standard (aluminium et acier inoxydable), différentes pièces en céramique Al_2O_3 sont réalisées (plans et cônes) pour comparer les mesures viscoélastiques. L'échantillon étudié est exempt de bulles, de

microbulles ou de cavités (vérifié par observation microscopique). L'échantillon est ensuite déposé sur les supports et laissé au repos pendant plusieurs heures. Pour des supports de type plan-plan, l'épaisseur typiquement sollicitée est de l'ordre de 0,5mm.

Les mesures ont pour but de caractériser les propriétés dynamiques d'un système à l'équilibre, c'est à dire dans son état non-perturbatif. La réponse du matériau soumis à une déformation de faible amplitude, c'est à dire dans un régime pour lequel la réponse est indépendante de l'amplitude de déformation (régime linéaire), est examinée. Pratiquement, le rhéomètre impose une déformation sinusoïdale $\gamma(\omega)$, d'amplitude γ_0, en faisant varier la fréquence ω ($\gamma = \gamma_0 \cdot \sin\omega t$). Il est donc primordial de s'assurer que la déformation soit correctement transmise à l'échantillon, c'est à dire que les interactions entre l'échantillon et le support correspondent à des conditions de non glissement. Le capteur mesure la réponse du matériau qui se traduit par une mesure de contrainte contenant deux composantes, celle en phase avec la déformation (module élastique noté G') et celle en déphasage (module visqueux noté G"). Il est donc également primordial que l'échantillon transmette sans glissement la contrainte de déformation au capteur.

Les résultats obtenus avec une surface standard, connue de l'art antérieur et une surface à haut pouvoir de mouillabilité selon l'invention (l'épaisseur de cisaillement choisie est de 0,1 mm) sont les suivants:

Pour les supports métalliques standards, la courbe viscoélastique classique d'un polymère telle qu'elle est décrite dans la littérature est obtenue. Cette courbe a un comportement terminal (c'est à dire à basse fréquence) de type écoulement, voir la figure 6a ; le module visqueux G" (symboles □), décroissant comme la fréquence, et le module élastique G' (symboles O), décroissant plus rapidement avec la fréquence (approchant une décroissance suivant le carré de la fréquence), et de valeur négligeable par rapport au module visqueux. Cette description est en parfaite adéquation avec la littérature [J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", Wiley ED.

NY (1980)], elle est supposée représenter le comportement général de tout polymère (non-réticulé) à l'état fondu.

La réponse rhéologique du même polymère (polybutylacrylate) déposé sur un support céramique Al_2O_3 est illustrée par les symboles ◊ (pour G') et ♦(pour G") sur la figure 6b. Sur la même figure, le symbole Δ représente la limite inférieure de détection du rhéomètre ou mesure à vide, tandis que O et □ représentent les valeurs de G' et G" mesurées à l'aide de supports standards (il s'agit des mêmes données représentées sur la figure 6a). La comparaison des deux réponses indique une augmentation significative du module élastique (G') lorsque le polymère est déposé sur le support céramique. Cette augmentation du module est due à une meilleure interaction du polymère avec son substrat. Au lieu d'un comportement typique d'écoulement, correspondant à une décroissance avec la fréquence de $G' \sim \omega^2$ comme illustré par le symbole o en figure 6a, la courbe correspondant à l'évolution du module élastique en fonction de la fréquence montre un comportement indépendant de la fréquence (plateau élastique) dont l'élasticité se mesure à un module de ~100 Pa. Il y a plus de 2 décades de différence entre la limite inférieure de mesure du rhéomètre et le signal. Ce plateau élastique montre que la réponse du polymère est indépendante de la fréquence, en d'autres termes que c'est une réponse de type solide ou gel. Autrement dit, le polymère n'est pas un fluide car il ne s'écoule pas contrairement à ce qui est enseigné, c'est un gel à des échelles macroscopiques (testées jusqu'à des épaisseurs de environ 0,5 mm) et cette caractéristique fondamentale ne peut être révélée qu'en optimisant les conditions d'interaction entre le polymère et le support d'échantillon comme cela est présenté ici.

D'autres polymères, comme le polybutadiène, le polystyrène, ou différents polymères cristaux liquides chimiquement différents du polybutylacrylate, et de masses moléculaires différentes, attestent d'une réponse rhéologique qui confirme l'identification du caractère élastique des

fondus de polymère [H. Mendil, P. Baroni, L. Noirez, à paraître dans Europhys. Lett., ibid.à paraître dans Europhys. Phys. J. E].

Enfin, ces résultats pour surprenants qu'ils soient, car ils ne sont pas compatibles avec les modèles établis (dynamique de "Rouse" ou de reptation (de Gennes) [« Scaling concepts in Polymer Physics », Cornell University Press (1979)]), confirment et étendent les premiers résultats obtenus en utilisant de manière non-standard un piézorhéomètre [D. Collin & P. Martinoty, Physica A 320 (2003) 235]. En effet, un rhéomètre de type conventionnel équipé de supports selon l'invention est capable d'identifier le comportement élastique rapporté en [D. Collin & P. Martinoty, Physica A 320 (2002) 235] non seulement aux échelles étudiées par piézorhéométrie (limitées à < 100-150µm) mais également à des échelles mesure bien supérieures, celles communément utilisées en laboratoire ou dans l'industrie (0,500mm). Pour un même écart de température à la transition vitreuse T-Tg = 70°C, on notera que la réponse élastique observée par piezorhéométrie sur surfaces traitées (soit rainurées, soit chargées électrostatiquement par frottement ou irradiation) ne peut être mesurée que jusqu'à 0,015 mm [D. Collin et P. Martinoty, Physica A320 (2003) 235]. L'invention permet une meilleure optimisation de la mesure par rapport au traitement préconisé pour les études piézorhéométriques. Intégrée dans un rhéomètre conventionnel, l'invention garantit également une meilleure fiabilité des mesures en fonction de la température car les performances de la mesure ne sont pas altérées par la variation thermique, contrairement au capteur piézoélectrique qui possède généralement aussi des propriétés pyroélectriques (signifiant que les constantes piézoélectriques ne sont valables que dans un intervalle restreint de température, s'annulant à l'approche de la température de Curie, généralement de l'ordre de 200°C).

Les exemple décrits ici confirment l'intérêt de l'invention, et révèlent la portée des découvertes qu'elle peut générer, plus particulièrement ici le caractère générique de la nature élastique des polymères, jamais identifié jusqu'alors par rhéologie conventionnelle, et identifié ici à des

températures et à des échelles d'observation jamais atteintes jusque là, par rapport à l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1. Procédé de détermination d'au moins une caractéristique dynamique d'un échantillon d'un matériau fluide ou solide déformable, comportant :

- la mise en contact dudit échantillon (24, 42) avec au moins une surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b);
- la mise en oeuvre d'un mouvement relatif entre ledit échantillon (24, 42) et ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) ;
- la mesure (26) d'au moins une grandeur dynamique ou cinématique pour l'échantillon (24, 42) et/ou ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) et la détermination, à partir de ladite mesure, d'au moins une caractéristique dynamique dudit échantillon,

caractérisé en ce que ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) présente une mouillabilité intrinsèque vis à vis du matériau supérieure à celle des métaux.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) présente un paramètre de rugosité arithmétique inférieur à 12,5 µm.

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) présente un paramètre de rugosité arithmétique compris entre 0,1 et 3,2 µm et de préférence compris entre 0,4 et 1,6 µm.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) présente une porosité ouverte nulle.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite surface d'interaction présente une énergie de surface à température ambiante supérieure à 1,2 J/m^2.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) est constituée d'une céramique frittée haute densité.

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) est constituée d'une céramique frittée haute densité composée essentiellement d'oxydes, nitrures et/ou carbures et présentant une densité supérieure à 2,7.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7 dans lequel ladite céramique est constituée ou préparée à partir de Al_2O_3, MgO, SiO_2, SiC, ZrO_2 ou un mélange de ces derniers.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8 dans lequel ladite céramique est obtenue par frittage à une pression supérieure ou égale à 1 MPa et à une température supérieure ou égale à 1500°C.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) est constituée d'un monocristal.

11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel ledit monocristal est un monocristal à base de silicium, de germanium, d'oxydes ou de carbures.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes comportant la mise en contact dudit échantillon (24, 42) avec au moins deux surfaces d'interaction (23, 25, 41a, 41b) et la mise en oeuvre d'un mouvement relatif entre lesdites deux surfaces d'interaction.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite grandeur dynamique ou cinématique est une grandeur relative de l'échantillon (24, 42) par rapport à la surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b).

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite grandeur dynamique ou cinématique est choisie parmi une fréquence, une contrainte, une amplitude, une déformation, une vitesse, une accélération et une force.

15. Dispositif pour la détermination d'au moins une caractéristique dynamique d'un échantillon d'un matériau fluide ou solide déformable, comportant :

- au moins une surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) destinée à être mise en contact avec ledit échantillon (24, 42) ; et

- un moyen (21, 43) pour imposer un mouvement relatif entre ledit échantillon (24, 42) et ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) ; et

caractérisé en ce que ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) présente une mouillabilité intrinsèque vis à vis du matériau supérieure à celle des métaux.

16. Dispositif selon la revendication 15 dans lequel ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) présente un paramètre de rugosité arithmétique inférieur à 12,5 µm.

17. Dispositif selon la revendication 16 dans lequel ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) présente un paramètre de rugosité arithmétique compris entre 0,1 et 3,2 µm et de préférence compris entre 0,4 et 1,6 µm.

18. Dispositif selon l'une des revendications 15 à 17 dans lequel ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) présente une porosité ouverte nulle.

19. Dispositif selon l'une des revendications 15 à 18 comportant au moins un capteur (26, 44) pour mesurer au moins une grandeur dynamique ou cinématique pour l'échantillon et/ou ladite surface d'interaction.

20. Dispositif selon la revendication 19 dans lequel ledit capteur (26, 43) et ledit moyen (21, 43) pour imposer un mouvement relatif entre ledit échantillon (24, 42) et ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) sont placés sur un même axe.

21. Dispositif selon l'une des revendications 15 à 20 dans lequel ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) présente une énergie de surface à température ambiante supérieure à 1,2 J/m^2.

22. Dispositif selon l'une des revendications 15 à 21 dans lequel ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) est constituée d'une céramique frittée haute densité.

23. Dispositif selon la revendication 22 dans lequel ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) est constituée d'une céramique frittée

haute densité composée essentiellement d'oxydes, nitrures et/ou carbures et présentant une densité supérieure à 2,7.

24. Dispositif selon l'une des revendications 22 ou 23 dans lequel ladite céramique est constituée de Al_2O_3, MgO, SiO_2, SiC, ZrO_2 ou un mélange de ces derniers.

25. Dispositif selon l'une des revendications 22 à 24 dans lequel ladite céramique est obtenue par frittage à une pression supérieure ou égale à 1 MPa et à une température supérieure ou égale à 1500°C.

26. Dispositif selon l'une des revendications 15 à 21 dans lequel ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) est constituée d'un monocristal.

27. Dispositif selon la revendication 26 dans lequel ledit monocristal est un monocristal à base de silicium, de germanium, d'oxydes ou de carbures.

28. Dispositif selon l'une des revendications 15 à 27 dans lequel ledit moyen (21, 43) pour imposer un mouvement relatif entre ledit échantillon (24, 42) et ladite surface d'interaction (23, 25, 41a, 41b) comporte une deuxième surface d'interaction et un moyen pour imposer un mouvement relatif entre lesdites deux surfaces d'interaction.

29. Dispositif selon l'une des revendications 15 à 28 dans lequel ledit capteur (26, 44) est choisi parmi un capteur de force, un capteur de couple et un capteur de déplacement.

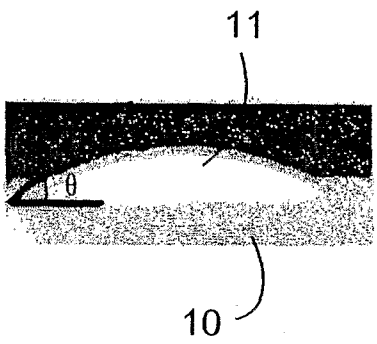


FIG.1a

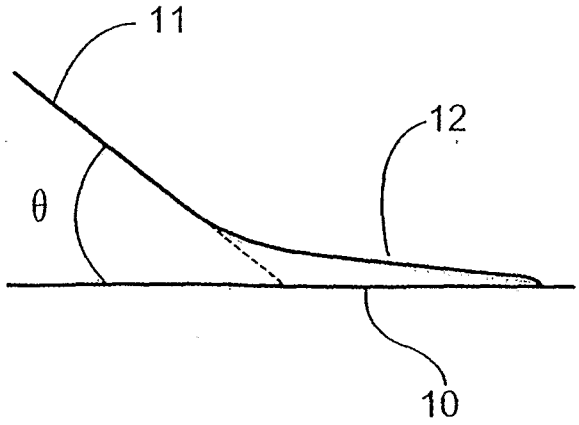


FIG.1b

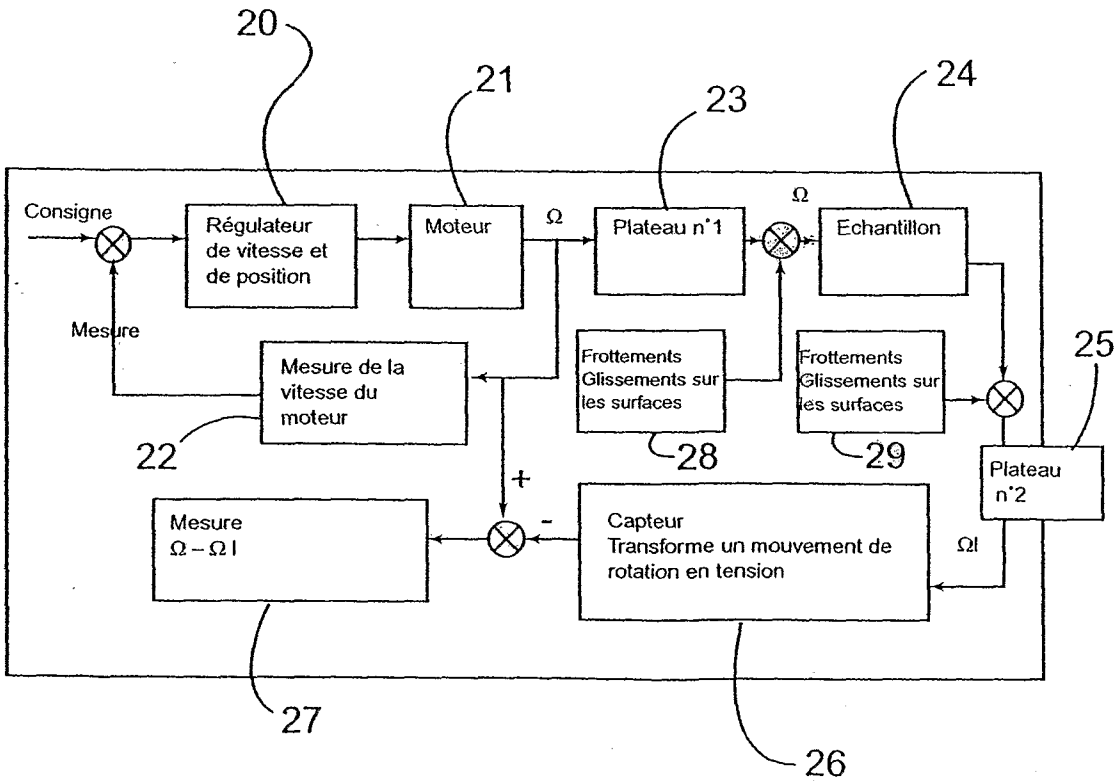


FIG.2

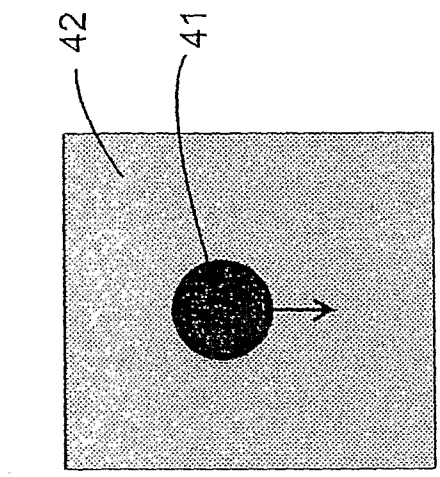


FIG.4d

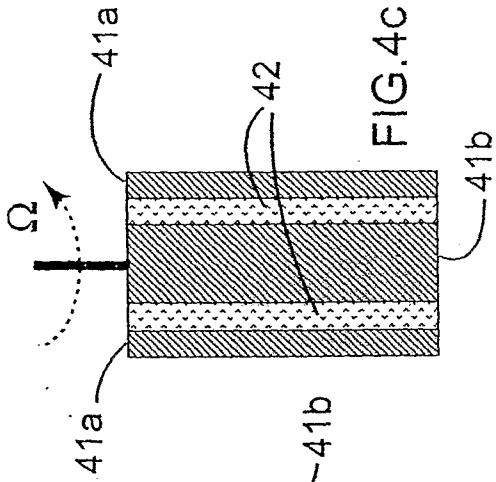


FIG.4c

FIG.4b

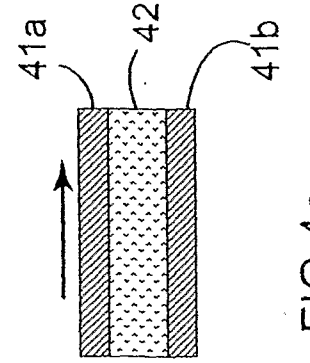


FIG.4a

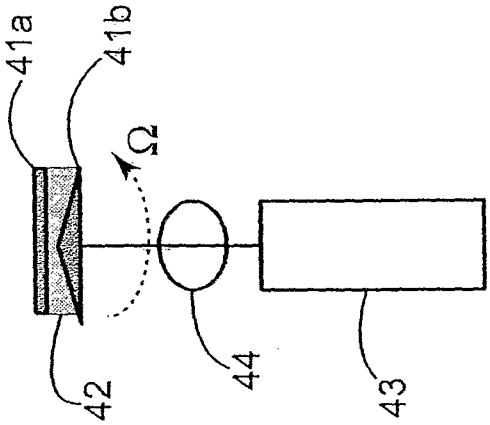


FIG.4g

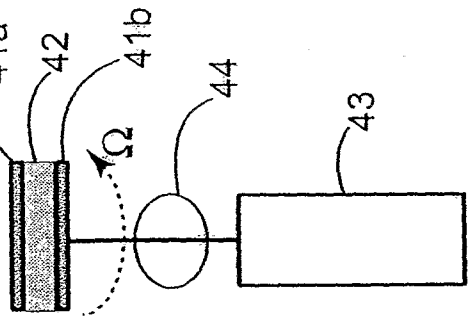


FIG.4f

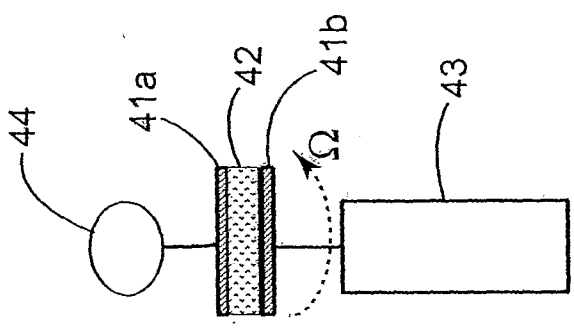


FIG.4e

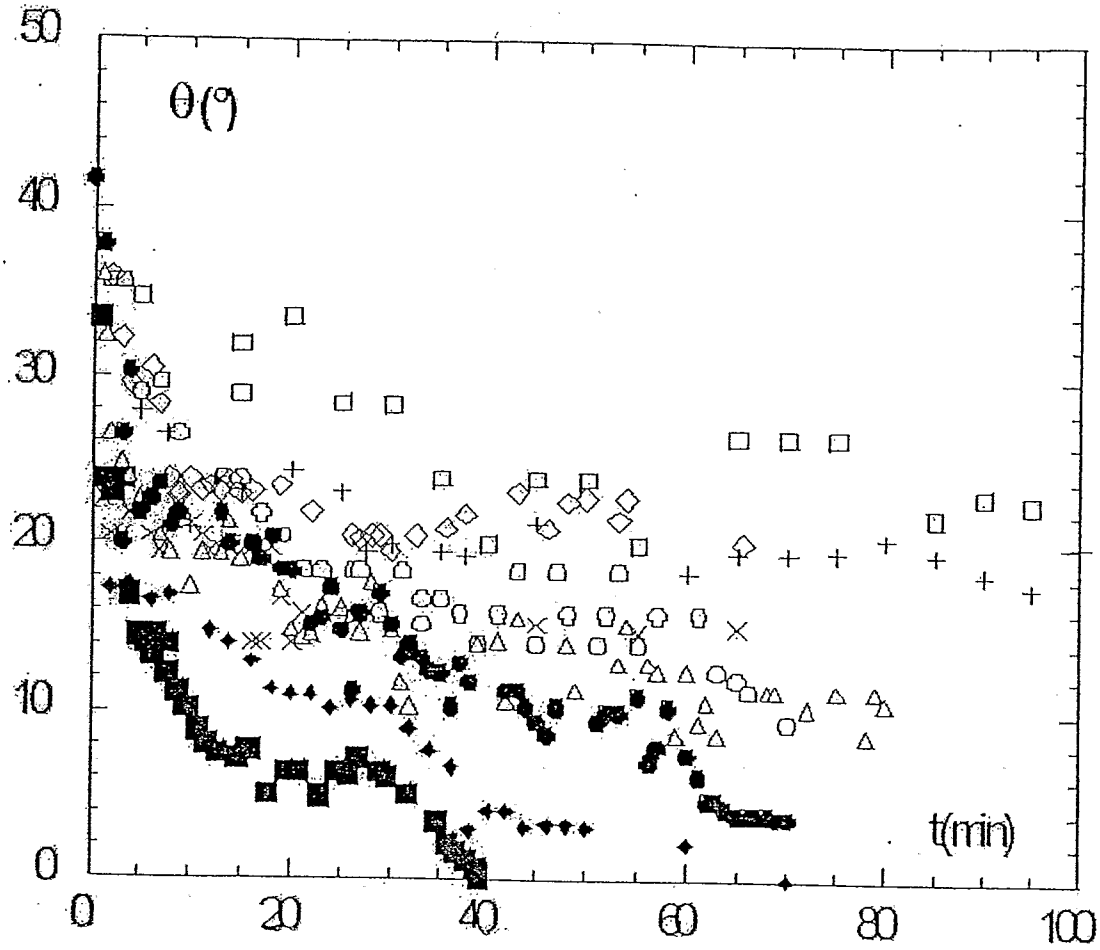


FIG.3

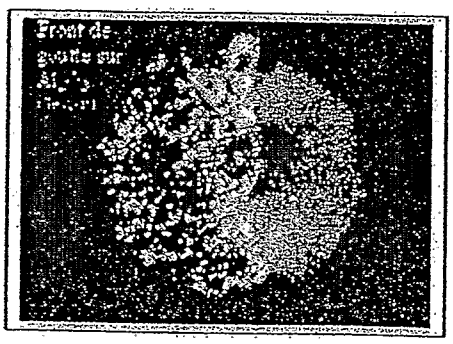


FIG.5a

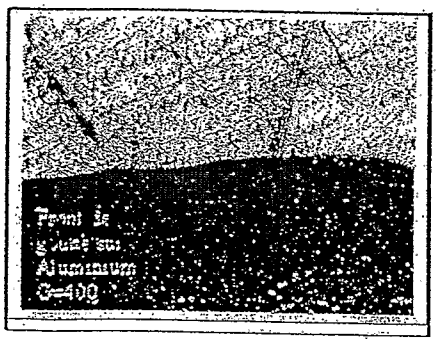


FIG.5b

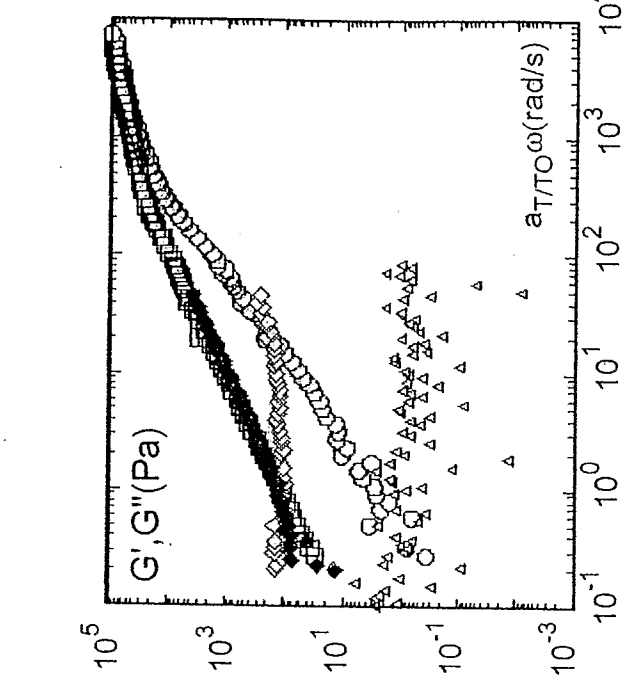


FIG.6a

FIG.6b

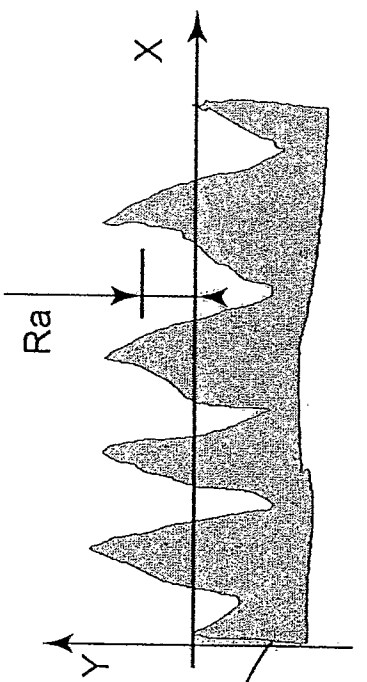


FIG.7a

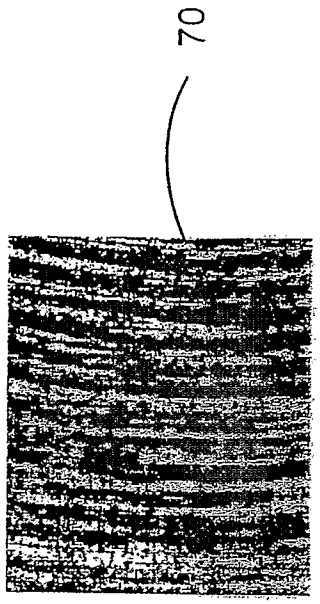


FIG.7b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2006/002105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 861 946 A (HUDSON ET AL) 19 January 1999 (1999-01-19) abstract column 1, line 6 - column 2, line 41 column 2, line 59 - column 4, line 57; claim 1	1-29
A	FR 2 624 272 A (ALSACE UNIVERSITE HAUTE) 9 June 1989 (1989-06-09) the whole document	1-29
A	DE 102 01 234 A1 (HANSGROHE AG) 17 July 2003 (2003-07-17) the whole document	1-29

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 February 2007	01/03/2007

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Weaver, Malika

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2006/002105

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 574 180 A (CENTRE NAL RECHERC SCIENTIFIQUE) 6 June 1986 (1986-06-06) abstract page 1, line 1 - page 8, line 9 page 9, line 20 - page 24, line 34; claim 1	1-29
A	US 5 080 484 A (SCHNEIDER ET AL) 14 January 1992 (1992-01-14) the whole document	1-29
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200412 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J01, AN 2004-110209 XP002394469 & CN 1 456 386 A (ZHAO Z) 19 November 2003 (2003-11-19) abstract	6,22
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200543 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 2005-418577 XP002394470 & CN 1 587 145 A (QIU S) 2 March 2005 (2005-03-02) abstract	6-9,22, 24,25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2006/002105

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5861946 A	19-01-1999	NONE	
FR 2624272 A	09-06-1989	NONE	
DE 10201234 A1	17-07-2003	NONE	
FR 2574180 A	06-06-1986	DE 3542928 A1	26-06-1986
		US 4688938 A	25-08-1987
US 5080484 A	14-01-1992	DE 3814662 C1	28-12-1989
		JP 2028536 A	30-01-1990
		JP 2731590 B2	25-03-1998
CN 1456386 A	19-11-2003	NONE	
CN 1587145 A	02-03-2005	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2006/002105

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. G01N11/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela estréalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 861 946 A (HUDSON ET AL) 19 janvier 1999 (1999-01-19) abrégé colonne 1, ligne 6 - colonne 2, ligne 41 colonne 2, ligne 59 - colonne 4, ligne 57; revendication 1	1-29
A	FR 2 624 272 A (ALSACE UNIVERSITE HAUTE) 9 juin 1989 (1989-06-09) le document en entier	1-29
A	DE 102 01 234 A1 (HANSGROHE AG) 17 juillet 2003 (2003-07-17) le document en entier	1-29

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
20 février 2007	01/03/2007

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Weaver, Malika

7

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 574 180 A (CENTRE NAL RECHERC SCIENTIFIQUE) 6 juin 1986 (1986-06-06) abrégé page 1, ligne 1 - page 8, ligne 9 page 9, ligne 20 - page 24, ligne 34; revendication 1	1-29
A	US 5 080 484 A (SCHNEIDER ET AL) 14 janvier 1992 (1992-01-14) le document en entier	1-29
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200412 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J01, AN 2004-110209 XP002394469 & CN 1 456 386 A (ZHAO Z) 19 novembre 2003 (2003-11-19) abrégé	6,22
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200543 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 2005-418577 XP002394470 & CN 1 587 145 A (QIU S) 2 mars 2005 (2005-03-02) abrégé	6-9,22, 24,25

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2006/002105

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5861946	A	19-01-1999	AUCUN		
FR 2624272	A	09-06-1989	AUCUN		
DE 10201234	A1	17-07-2003	AUCUN		
FR 2574180	A	06-06-1986	DE	3542928 A1	26-06-1986
			US	4688938 A	25-08-1987
US 5080484	A	14-01-1992	DE	3814662 C1	28-12-1989
			JP	2028536 A	30-01-1990
			JP	2731590 B2	25-03-1998
CN 1456386	A	19-11-2003	AUCUN		
CN 1587145	A	02-03-2005	AUCUN		