

Sur le rôle ambigu de la lubrification dans la rhéologie des pâtes granulaires

H. Lombois^{1,2}, D. Lootens^{1,3}, J.L. Halary¹, P. Hébraud¹, P. Colombet²,
E. Lécolier³ et H. Van Damme¹

(1) Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, ESPCI
10 rue Vauquelin, 75231, Paris Cedex 05

(2) CTG Italcementi Group, rue des Technodes, 78931, Guerville Cedex

(3) Institut Français du Pétrole, 1 et 4 Avenue du Bois Préau, 92852, Rueil-Malmaison Cedex

Reçu le 16 mars 2004 - Version finale acceptée le 17 Août 2004

Résumé : Nous nous intéressons au comportement rhéologique de dispersions très concentrées - ou pâtes - de particules granulaires ou colloïdales de ciment ou de silice. Nous analysons les conditions dans lesquelles ce comportement passe d'un régime dans lequel la dissipation d'énergie est dominée par la dissipation hydrodynamique du fluide de dispersion - principalement dans les régions confinées interparticulaires - à un régime dans lequel la dissipation est dominée par le frottement des grains. Dans le premier régime, une augmentation de la viscosité du fluide interstitiel, par addition de polymère par exemple, conduit à une augmentation de la viscosité de la pâte. En revanche, dans le second régime, l'augmentation de la viscosité du fluide interstitiel, en réduisant la probabilité de contact, conduit à une *diminution* de la viscosité de la pâte. Lorsque, à haute vitesse de cisaillement, cette lubrification hydrodynamique perd son efficacité, l'écoulement entre dans un régime rhéo-épaississant et, éventuellement, bloquant ("jamming"). Nous montrons que l'apparition de ce régime de "jamming" va de pair avec des fluctuations géantes de contraintes, vraisemblablement liées à la formation et à la destruction des chaînes de contacts. L'état de surface des grains joue alors un rôle essentiel. Recouvrir la surface des grains d'une couche adsorbée de surfactant par exemple, efficace en lubrification *de contact*, retarde le blocage. Au contraire, une rugosification de la surface, en facilitant l'évacuation du liquide interparticulaire et en augmentant le frottement, augmente aussi les risques de blocage.

Mots-clés : Suspensions concentrées, pâtes, rhéo-épaississement, lubrification, frottement, blocage, ciment, silices, polymères

Abstract: We are interested in the rheological behavior of very concentrated dispersions - or pastes - of granular or colloidal particles of cement or silica. We analyze the conditions for the crossover from a regime where dissipation is mainly due to hydrodynamic dissipation within the suspending fluid - mainly in confined interparticle regions - to a regime where dissipation is mainly due to particle-particle friction. It is shown that, in the first regime, increasing the viscosity of the interstitial fluid, by polymer addition for instance, leads to an increase of the paste viscosity, in agreement with classical models for concentrated suspensions. On the contrary, in the second regime, it leads to a *decrease* of the paste viscosity due to a lower probability of direct contact between particles. At high shear rate, when this hydrodynamic lubrication becomes less efficient, flow enters into a shear-thickening and, possibly, jamming regime. The onset of this regime is shown to involve giant fluctuations of stress, assigned to the formation and break-up of direct frictional contact chains. The surface state of the particles is a determining factor in this transition. When the particles are covered with a layer of surfactant molecules for instance, with *contact* lubrication properties, the transition is pushed back toward larger shear rates. On the contrary, when friction is increased by roughening the particle surface, the transition occurs at lower shear rates.

1. Introduction : pâtes et lubrification

Cet article est consacré aux dispersions très concentrées de particules, que nous qualifierons de *pâtes*. Une pâte sera définie comme une dispersion de particules, browniennes ou non, dans laquelle le

volume libre moyen par particule v_f est faible, typiquement inférieur au volume propre d'une particule v_p . Ces paramètres sont reliés de manière directe à la fraction volumique solide ϕ et à la fraction volumique de l'empilement désordonné

compact ϕ_{\max} (0,65 environ, pour des objets sphériques monodisperses) :

$$v_f = v_p \left(\frac{1}{\phi} - \frac{1}{\phi_{\max}} \right) \quad (1)$$

La Figure 1 illustre l'état de densité typique d'une pâte. On y distingue d'emblée les éléments qui sont au cœur de notre travail : un grand encombrement, une distance moyenne entre particules petite par rapport à la taille des particules, mais aussi une grande hétérogénéité de situations locales, avec de nombreuses particules en contact formant éventuellement des chaînes. Notons que si le milieu est floculé, le volume particulaire à prendre en compte pour définir l'état pâteux est le volume apparent (ou enveloppe) des floes (la particule est le floe) et non leur volume solide réel. Les floes ayant généralement une structure très ouverte, une suspension floculée devient donc beaucoup plus rapidement pâteuse qu'une suspension bien dispersée.

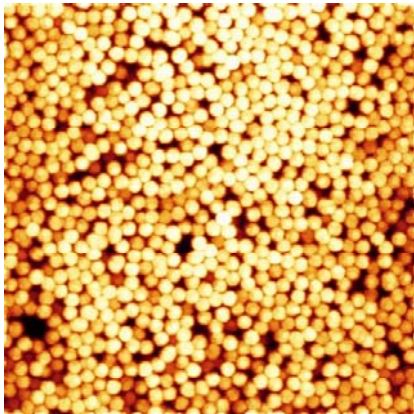


Figure 1. Une pâte de billes de silice monodisperses de 1.5 μm de diamètre, observée au microscope confocal, sur une plage de 45 x 45 μm . La fraction volumique solide est égale à 0.45.

Sur le plan rhéologique, la caractéristique la plus marquante des pâtes est probablement leur aptitude à subir de grandes déformations plastiques, à contrainte quasi-constante, une fois qu'un seuil de contrainte (le seuil de plasticité) a été atteint. Un tel comportement est bien mis en évidence dans une expérience à déformation imposée croissante. Ce type d'expérience permet notamment de distinguer les pâtes des gels [1]. Ces derniers présentent également un seuil de contrainte avant la mise en écoulement mais, contrairement aux pâtes, le dépassement de la déformation limite élastique conduit à une chute importante du niveau de contrainte. Cette différence tient à la différence des

structures. Contrairement aux pâtes qui sont des empilements denses, les gels sont des réseaux creux. Leur mise en écoulement implique la rupture, sinon l'effondrement, du réseau.

A l'instar des liquides, au voisinage de la transition vitreuse, les pâtes se déforment par un phénomène profondément collectif. Un déplacement local de l'ordre d'une taille de particule implique généralement des déplacements concertés d'un nombre plus ou moins grand d'autres particules. Sur le plan rhéologique, ceci entraîne un comportement qui s'apparente à celui des milieux granulaires secs avec, notamment, des efforts normaux importants liés au volume exclu (dilatance) [1], des cinétiques lentes de réarrangement, sous vibration par exemple [1], et une contribution frictionnelle au seuil d'écoulement et à la viscosité [1-3].

Le rôle de la lubrification hydrodynamique interparticulaire dans les pâtes est ambigu. En premier lieu, c'est sans aucun doute une source de dissipation hydrodynamique. Comme Frankel et Acrivos [4] l'ont souligné et quantifié, la principale source de dissipation hydrodynamique dans les assemblées denses de grains en suspension dans un fluide réside dans l'expulsion de ce fluide hors des zones confinées entre des particules proches les unes des autres lorsque celles-ci se rapprochent ou, au contraire, dans son aspiration dans ces zones lorsque les particules s'éloignent. Cette dissipation est d'autant plus forte que la viscosité du fluide interstitiel est forte.

La lubrification hydrodynamique a également un effet diamétralement opposé, conduisant cette fois à une diminution de la dissipation. En effet, en empêchant les particules d'entrer en contact, la lubrification hydrodynamique limite la dissipation frictionnelle associée au frottement de particules en contact direct. Cet effet est cependant difficile à évaluer. Au premier ordre, la force qui s'oppose au déplacement de deux sphères de rayon r séparées d'une distance h , se rapprochant ou s'éloignant à une vitesse \dot{h} le long de l'axe centre à centre, dans un fluide suspendant de viscosité η_0 , est donnée par [4] :

$$F = -\eta_0 \frac{3\pi r^2}{8h} \dot{h} \quad (2)$$

Un raisonnement simple permet de relier le rapport h/r à la fraction volumique [5] :

$$\frac{h}{r} = 2 \left(\sqrt[3]{\frac{\phi_{\max}}{\phi}} - 1 \right) \quad (3)$$

Dans un écoulement de cisaillement, \dot{h} est au moins égal à $\dot{\gamma}r$ et la force de répulsion est donc au moins égale à $\eta_0 \dot{\gamma} r^3 / h$ [5]. Elle devient donc en principe infinie à séparation nulle, de sorte que, en absence de forces de surface attractives tendant elles aussi vers l'infini à séparation nulle (forces de van der Waals par exemple), aucun contact direct ne devrait se former. En réalité, la rugosité des particules, en canalisant l'écoulement du fluide interstitiel dans des fjords, permet certainement à certaines aspérités d'entrer en contact.

Pour que ceci se produise, il faut cependant qu'une force pousse les particules les unes contre les autres. Cette force ne peut être celle qui résulte de l'écoulement de cisaillement, qui est de l'ordre de $\eta_0 \dot{\gamma} r^2$ et donc beaucoup plus faible que la force de répulsion donnée plus haut, lorsque $h \ll r$. Dans certains écoulements à surface libre (écoulement granulaire "sec", éboulement rocheux dans un torrent, béton coulé dans un coffrage), la gravité peut être cette force. Dans les écoulements confinés, la gravité peut encore jouer, mais on peut plutôt penser aux efforts normaux qui résultent du volume exclu des particules.

La dissipation frictionnelle entre deux particules dépend du coefficient de frottement f et de la force normale N qui maintient les particules en contact direct, selon la loi de Coulomb. Pour un déplacement δx , l'énergie dissipée vaut :

$$E_f = f N \delta x \quad (4)$$

Elle est indépendante du fluide de suspension. En revanche, dans le calcul de l'énergie dissipée par unité de volume de pâte, il faudra sommer sur le nombre total de contacts frictionnels qui, lui, dépend de l'effet lubrifiant du fluide interstitiel. Plus ce dernier est visqueux, moins le nombre de contacts directs sous une contrainte de confinement donnée sera important et moins la contribution frictionnelle à la viscosité de la pâte sera forte. C'est le comportement inverse de celui attendu lorsque la dissipation hydrodynamique domine.

Le coefficient de frottement f est l'autre paramètre important. Il dépend fortement de l'état de surface des particules, qui peut être modulé par adsorption de molécules. Par exemple, l'adsorption d'une couche moléculaire organisée de molécules

amphiphiles peut fortement diminuer f . C'est la lubrification de contact.

En résumé, la lubrification hydrodynamique est une arme à double tranchant. En régime d'écoulement dominé par la dissipation visqueuse dans le fluide interstitiel, c'est une source de viscosification. En régime frictionnel, c'est au contraire une source de fluidification. Les conditions de passage d'un régime à l'autre ont été examinées très généralement sur le plan théorique [3, 6], mais, pour ce qui concerne les pâtes, elles n'ont fait l'objet, à notre connaissance, que d'une seule étude expérimentale [7]. Dans l'étude concernée, les auteurs se sont intéressés à la transition d'un régime frictionnel, aux faibles vitesses, à un régime lubrifié visqueux, aux fortes vitesses. Il s'agissait d'une pâte de billes de verre non browniennes, dispersées dans des fluides moins denses que le verre, sans interactions répulsives entre particules autres que les forces de volume exclu. Au repos, une telle pâte n'est qu'un empilement granulaire saturé. Aux faibles vitesses, les contacts directs la maintiennent en régime frictionnel. Aux vitesses plus élevées, la lubrification la fait passer en régime visqueux newtonien. Les auteurs montrent que la transition est gouvernée par le rapport entre la force de lubrification et le poids déjaugé [7].

Dans le travail présenté ici, nous nous attachons à examiner les conditions d'une transition entre un régime lubrifié visqueux aux vitesses et/ou aux fractions volumiques modérées (en restant malgré tout dans les régimes de densités caractéristiques des pâtes), et un régime frictionnel aux vitesses et/ou aux fractions volumiques plus élevées. Nous nous focaliserons, d'une part, sur le rôle du fluide interstitiel et, d'autre part, sur le rôle de l'état de surface des particules. Nous utiliserons des suspensions browniennes aussi bien que des dispersions non browniennes.

Avant d'aborder l'exposé des résultats, précisons que, dans le domaine des milieux granulaires "secs", la transition qui nous intéresse aurait été appelée "lubrifiée-collisionnelle". Le terme "collisionnel" nous semble peu approprié au cas des pâtes, compte tenu, d'une part, du caractère non balistique des mouvements et, d'autre part, des temps de contact, vraisemblablement nettement plus longs dans le cas des pâtes.

2. Du régime de lubrification hydrodynamique au régime frictionnel [8]

L'addition d'un polymère est un moyen simple de modifier la viscosité du fluide de suspension. Dans cette section, nous examinerons l'influence de l'addition d'un polymère hydrosoluble sur le comportement rhéologique d'une pâte de ciment. En parallèle aux effets évoqués plus haut, le polymère peut aussi exercer une action dispersante ou, au contraire, une action de floculation. En transformant des objets durs et denses (les particules de base) en objets plus gros mais moins denses et plus déformables (les flocs) (ou vice versa), ceci modifiera autant les modes de dissipation que la dilatance.

2.1 Conditions expérimentales

Les pâtes sont constituées d'un ciment Portland (diamètre moyen : 20 μm), d'eau et de polymère. La concentration en polymère du fluide suspendant est quantifiée par le rapport pondéral P/E . Les deux polymères choisis sont, d'une part, un polymère à base d'acide acrylique, noté PA, qui s'adsorbe sur le ciment et qui possède une action dispersante et, d'autre part, le polyoxyéthylène, noté POE, qui ne s'adsorbe pas et n'a aucune action dispersante. La fraction volumique en ciment ϕ_c rend compte de la concentration en particules.

Le rhéomètre utilisé est un appareil AR1000 de TA Instruments, rhéomètre à contrainte imposée doté d'un capteur de force normale. Les essais sont réalisés en géométrie plan-plan, avec des plateaux de 40 mm de diamètre, striés pour éviter tout glissement de la pâte à l'interface avec l'outil. L'entrefer est de 1700 μm (soit plus de dix fois supérieur à la taille des plus grosses particules). Les pâtes ne sont pas pré-cisaillées avant mesure, pour éviter une fracture de l'échantillon. Pour considérer des systèmes ayant une histoire identique, nous utilisons toujours le même protocole expérimental : le ciment et une solution de polymère sont mélangés en proportions données pendant trois minutes au moyen d'un mélangeur à ailettes. La pâte ainsi obtenue est mise en place dans le rhéomètre et la mesure est lancée 10 min après l'introduction du ciment dans la solution de polymère. Le protocole consiste à laisser la pâte au repos pendant 3 min, afin de relaxer les contraintes générées par le chargement de l'échantillon dans le rhéomètre, puis à effectuer une rampe de contrainte de 8 10^{-3} à 7950 Pa en 15 min, en mesurant 100 points par décade. Le choix de la vitesse de rampe résulte d'un compromis

entre la nécessité d'avoir une rampe suffisamment rapide pour être insensible à l'évolution chimique ou physique de la pâte de ciment et suffisamment lente pour recueillir des données représentatives d'un régime permanent. Les essais ont été effectués sur plusieurs séries d'échantillons à P/E donné et ϕ_c croissant.

2.2 Résultats

Les courbes "viscosité - vitesse de déformation" obtenues sont représentées sur les Figures 2 et 3. Nous discuterons successivement le comportement rhéofluidifiant (pâtes ciment/POE) ou newtonien (pâtes ciment/PA) à faible vitesse de déformation, puis la nature de la dissipation en régime "pseudo-newtonien" et, enfin, la "bosse" de rhéo-épaississement observée aux vitesses intermédiaires. Nous ne discuterons pas le régime apparemment rhéofluidifiant dans le domaine des hautes vitesses, compte tenu de l'éjection de matière dans ce régime, consécutive au rhéo-épaississement.

2.2.1 Rhéofluidification et dispersion

Compte tenu de l'action dispersante (PA) ou non (POE) des polymères, le comportement observé à basse vitesse de cisaillement ($< 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) est celui attendu. Le POE n'ayant aucune action dispersante sur les grains de ciment, la pâte est floculée.

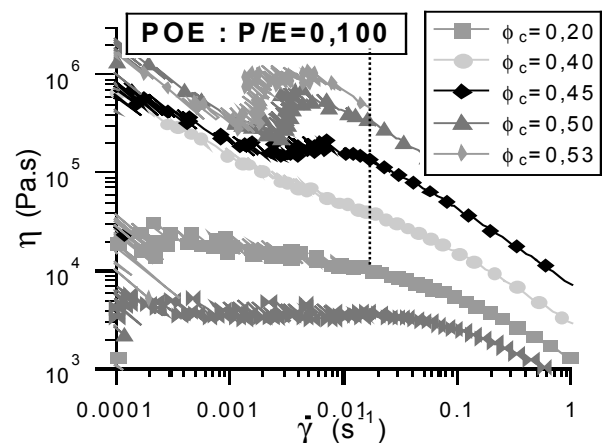


Figure 2. Viscosité en fonction de la vitesse de déformation de pâtes de ciment à base de POE. Les résultats situés à droite de la ligne en pointillés sont peu fiables, compte tenu de l'éjection de matière. La courbe du bas est celle de la solution de polymère pure.

On peut donc penser que la rhéofluidification observée (Fig. 2) résulte de la destruction progressive des amas sous cisaillement. En revanche, pour les pâtes de PA qui a une action dispersante, la viscosité présente un plateau à bas

gradients (Fig. 3) : nous sommes en présence d'un matériau newtonien.

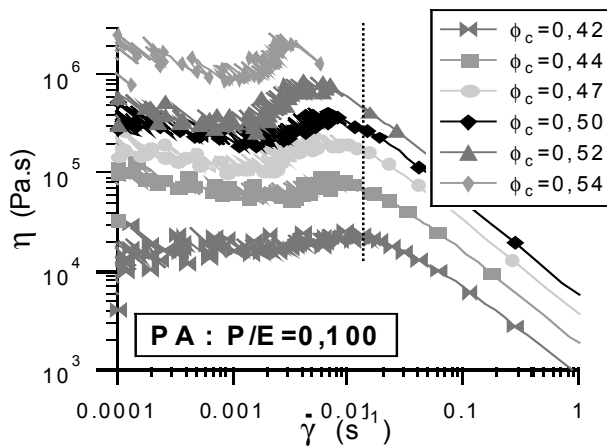


Figure 3. Viscosité en fonction de la vitesse de déformation de pâtes de ciment à base de polymère acrylique. Voir remarque Fig. 2.

2.2.2 De la dissipation hydrodynamique à la dissipation par friction

Considérons l'influence du polymère sur la viscosité. L'identification du régime newtonien et de η_{newt} ne pose pas de problème dans le cas PA, mais bien dans le cas POE. En effet, dans ce dernier cas, le domaine qui sépare le régime rhéofluidifiant du régime rhéoépaississant est très étroit. Ceci correspond probablement à un équilibre entre rhéofluidification à bas gradients et rhéoépaississement à plus fortes vitesses de cisaillement, donc pas nécessairement à des particules totalement défloculées. Nous utiliserons néanmoins la valeur η_{plat} de la viscosité à ce stade, à défaut de mieux.

Considérons donc l'évolution de la viscosité newtonienne ou "au plateau" avec la fraction volumique solide et la concentration en polymère (Figs. 4 et 5).

Pour les pâtes à base PA, bien dispersées (Fig. 4), l'évolution de η_{newt} à faible ϕ_c est pilotée par le niveau de viscosité du fluide interstitiel : à ϕ_c donné, η_{newt} augmente avec P/E, soit avec la viscosité du fluide dispersant. En revanche, à fort ϕ_c , η_{newt} est d'autant plus élevé que P/E est plus faible. Le croisement entre les deux régimes intervient à $\phi_c = 0,43$. On a là la signature attendue pour la transition lubrifié-frictionnel. Dans le régime frictionnel, la diminution de η_{newt} à P/E croissant peut, a priori, s'expliquer soit par une diminution du nombre de grains en contact frictionnel, soit par une amélioration de la lubrification des contacts. Pour

lever l'ambiguïté, il nous faut considérer le cas du POE, qui ne s'adsorbe pas et ne peut donc modifier le coefficient de friction.

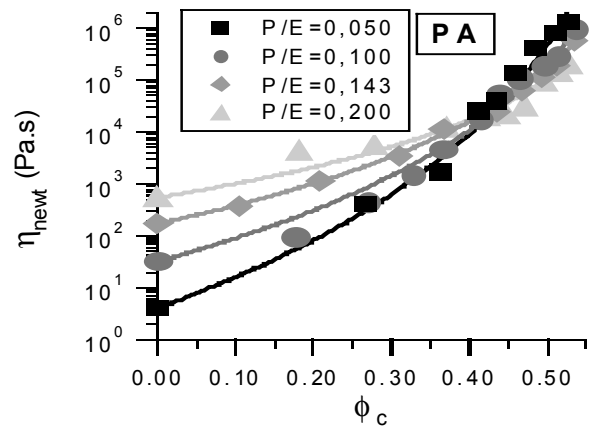


Figure 4. Viscosité newtonienne des pâtes de ciment/PA en fonction de ϕ_c , à rapport massique P/E variable.

La Figure 5 illustre les résultats obtenus avec les pâtes à base POE, que nous suspectons de rester légèrement floculées. On constate que, cette fois, η_{plat} augmente avec P/E, quelle que soit la valeur de ϕ_c , ce qui suggère que l'on est en permanence en régime de dissipation hydrodynamique. Cependant, l'augmentation relative est d'autant moins forte que ϕ_c est élevé, ce qui suggère malgré tout qu'il y a une certaine contribution frictionnelle à la dissipation.

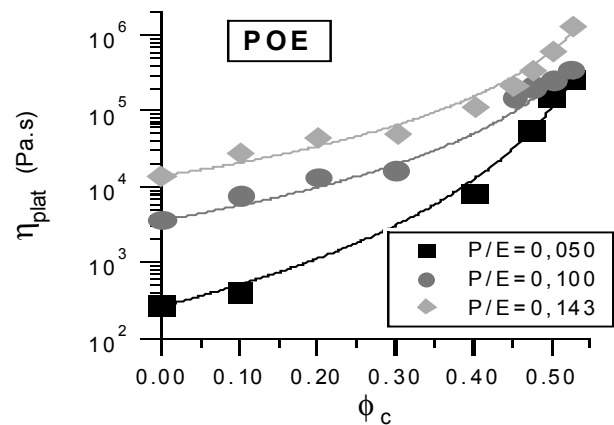


Figure 5. Viscosité au plateau des pâtes de ciment/POE en fonction de ϕ_c , à rapport massique P/E variable.

Pour lever l'ambiguïté, nous avons examiné le comportement des viscosités relatives (viscosité du mélange / viscosité du fluide dispersant) (Figs. 6 et 7). On constate alors que, pour le PA comme pour le POE, à ϕ_c donné, la viscosité relative au plateau est une fonction décroissante de P/E et, donc, de la viscosité du fluide interstitiel, que le polymère s'adsorbe ou pas. La conclusion qui émerge est que

l'action du polymère n'est probablement pas un effet de lubrification de contact via une phase adsorbée, mais un effet de lubrification hydrodynamique, qui limite le nombre de contacts directs sous écoulement.

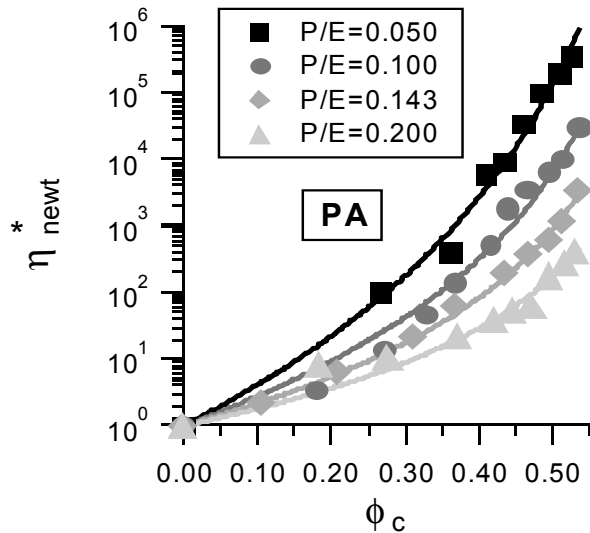


Figure 6. Evolution de la viscosité newtonienne relative des pâtes de ciment/eau/PA en fonction de la fraction volumique solide et de la teneur en polymère.

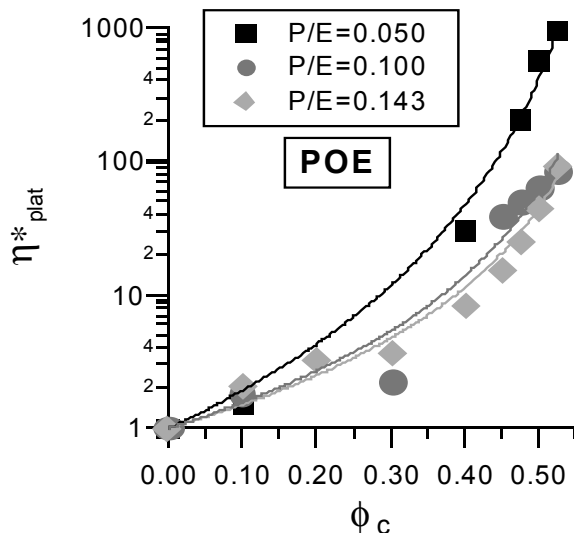


Figure 7. Evolution de la viscosité newtonienne relative des pâtes de ciment/eau/POE en fonction de la fraction volumique solide et de la teneur en polymère.

2.2.3 Rhéo-épaississement et blocage

Au-delà d'un gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_c$, un régime (une "bosse") de rhéo-épaississement est observé à ϕ_c élevé dans toutes les pâtes que nous avons étudiées : pâtes de POE (Fig. 2), de PA (Fig. 3), pâtes pures. Comme illustré par la Figure 8, cette augmentation de la viscosité et des efforts tangentiels va de pair avec l'apparition d'efforts

normaux importants, attribuables à un comportement dilatant.

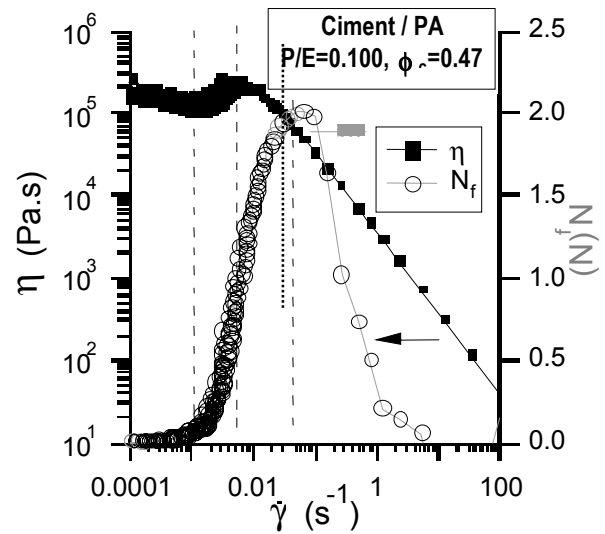


Figure 8. Exemple de corrélation entre la "bosse" de rhéo-épaississement et la montée des efforts normaux dans une pâte de ciment à base PA. Voir remarque Fig. 2.

L'entrefer étant latéralement ouvert, ce rhéo-épaississement conduit à l'éjection de pâte hors de l'entrefer. Cette perte de matière se traduit par une baisse de la viscosité et de la force normale mesurée, ininterprétable quantitativement.

Si l'hypothèse de dilataance est correcte, elle implique, comme dans les milieux granulaires secs, des contacts directs. La bosse de viscosité pourrait donc résulter du supplément de dissipation de friction entre structures particulières, associée à un effort de cisaillement supplémentaire ΔF_t , sous l'effet de la force normale N_f . Si une telle hypothèse est vraie, la loi de Coulomb prévoit que ΔF_t devrait être relié à N_f au travers du coefficient de friction μ . Notons que μ est différent de f (Eq. 4) car il n'implique pas seulement une paire de particules mais une configuration collective complexe.

Pour évaluer correctement N_f , il faut tenir compte du fait que les mesures ont été réalisées en géométrie plan-plan. Seule la couronne de pâte comprise entre un r_{min} pour lequel $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_c$ et R , de rayon moyen $r_{moy} = (r_{min} + R)/2$, est soumise à un gradient supérieur à $\dot{\gamma}_c$. Compte tenu de la relation contrainte - couple de cisaillement dans le rhéomètre ($\tau = 2\Gamma / \pi R^3$), on a, pour une force ΔF_t de bras de levier r_{moy} :

$$\Delta F_t = \frac{\pi R^2 \Delta \tau}{1 + \dot{\gamma}_c / \dot{\gamma}} = \mu N_f \quad (5)$$

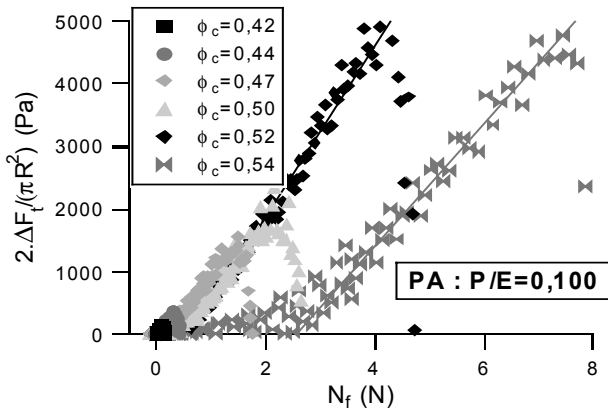


Figure 9. Corrélation entre ΔF_t et N_f pour des pâtes à base de PA.

La Figure 9 montre qu'il y a une bonne corrélation linéaire entre ΔF_t et N_f , confortant l'idée d'un frottement coulombien. Le coefficient de friction ainsi obtenu dépend peu du polymère : $\mu \cong 0,7 \pm 0,1$ pour PA et $\mu \cong 0,5 \pm 0,07$ pour POE. Ces valeurs sont élevées par rapport aux valeurs caractéristiques d'une lubrification hydrodynamique (0,001 à 0,005). Nous en concluons que, dans les contacts qui semblent s'établir lors du rhéo-épaississement, le fluide interstitiel a été expulsé de l'espace interparticulaire. Il s'agirait donc de contacts "secs".

3. Blocage, flambage et lubrification de contact dans les pâtes de silice [9,10]

Les résultats résumés ci-dessus apportent des arguments forts, suggérant que, dans les pâtes de ciment très concentrées, des contacts directs se forment au-delà d'un gradient de vitesse critique. Les pâtes de ciment étant particulièrement complexes et hétérogènes sur le plan morphologique et sur le plan chimique (un grain de ciment est composé de plusieurs phases minérales réagissant toutes avec l'eau), elles sont peu propices à une étude fine des effets de taille, de forme ou d'état de surface sur ce phénomène.

Une étude du rhéo-épaississement a donc été réalisée à l'aide de particules de silice monodisperses, synthétisées par une méthode de type Stöber [2], avec des diamètres allant de 100 nm à 2,5 μm (Fig. 1). La taille des particules a été mesurée par microscopie électronique à balayage. Les mesures de rhéologie à contrainte imposée ont été réalisées avec le même instrument AR1000 que l'étude des pâtes de ciment, en géométrie plan-plan ou en géométrie cône-plan (50 mm, 2°). Les expériences à vitesse imposée ont été réalisées avec

un appareil Rheometrics RFSII en géométrie Couette, de diamètre extérieur 17,5 mm et d'entrefer 0,25 mm.

La Figure 10 représente l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement, en géométrie Couette, pour une suspension de billes de 1000 nm (diamètre), dans une gamme de fractions volumiques allant de 35 à 50 %. On voit nettement l'apparition d'une transition vers un régime de (beaucoup) plus haute viscosité à haute vitesse de cisaillement, d'autant plus tôt que la teneur en solide est élevée. La même expérience a été réalisée avec des billes de 100, 400, 700, 1000, 1500 et 2500 nm de diamètre, avec des résultats qualitativement analogues.

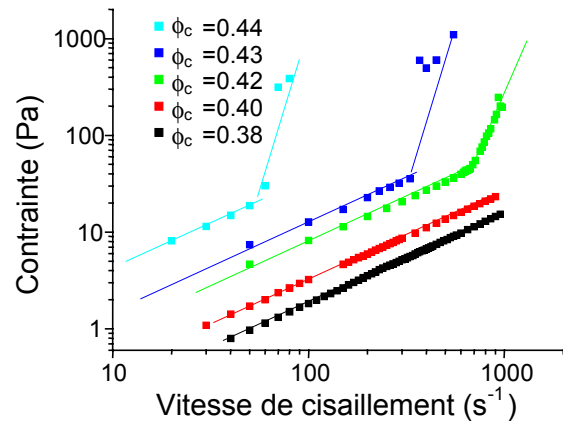


Figure 10. Effet de la fraction volumique de particules de silice de 1000 nm sur l'évolution de la contrainte moyenne en fonction de la vitesse de cisaillement.

La transition vers un régime de beaucoup plus haute viscosité apparaît également dans les mesures de viscoélasticité, réalisées en imposant une contrainte sinusoïdale à une fréquence de 1 Hz. A contrainte suffisamment faible, on observe une réponse élastique, typique d'une phase gel (Fig. 11). Au delà d'une certaine contrainte, la suspension passe en écoulement (phase liquide). La contrainte de transition entre ces deux états est prise au croisement des modules élastique G' et de perte G'' . Elle évolue exponentiellement avec la fraction volumique et est d'autant plus faible que la taille des billes est grande.

Si l'on augmente encore la contrainte, on voit apparaître une contrainte critique au-delà de laquelle le module de perte G'' (et donc la viscosité) augmente brutalement. La contrainte critique à laquelle la viscosité augmente brutalement caractérise une nouvelle transition entre l'état liquide et un état que l'on peut qualifier de "bloqué"

ou de "gêné" ("jammed"). Le "jamming" apparaît à une contrainte d'autant plus faible que la fraction volumique est grande (mais ceci dépend du type d'essai rhéométrique).

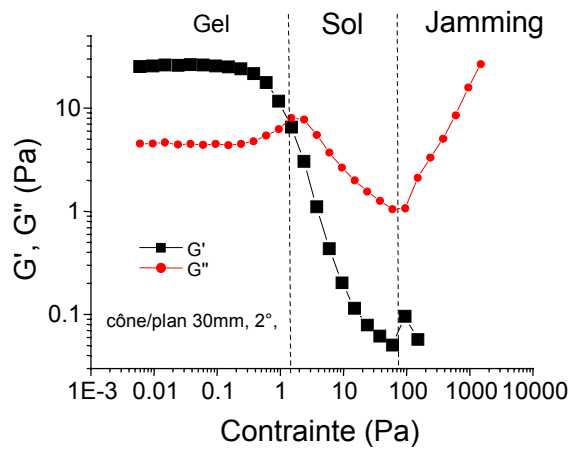


Figure 11. Evolution des modules G' et G'' en fonction de la contrainte de cisaillement, en essai cône-plan, 1 Hz (billes de 400 nm ; $\phi = 0.42$).

L'examen détaillé de la transition en conditions de gradient de vitesse imposé (géométrie Couette) et le suivi numérique des fluctuations de contrainte à haute fréquence d'acquisition révèle que la transition n'est pas brutale, mais implique des incursions temporaires de plus en plus fréquentes dans le régime "bloqué" (Fig. 12) [9].

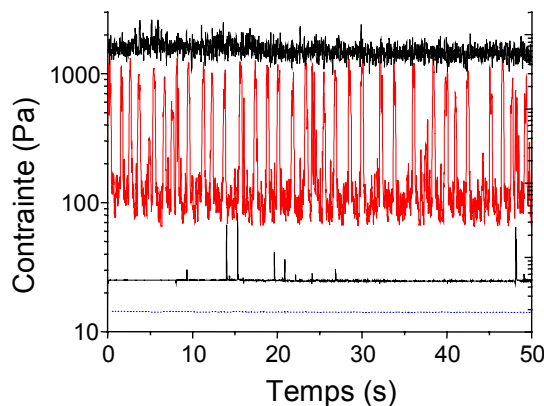


Figure 12. Evolution temporelle de la contrainte pour quatre taux de cisaillement (de bas en haut : 80, 190, 1000 et 2200 s^{-1}), pour des particules de 700 nm à une fraction volumique de 0,43.

Dans le régime "liquide", la contrainte est bien définie, avec de faibles fluctuations, bien décrites par un bruit gaussien de faible amplitude [9]. Cette situation change significativement lorsque l'on atteint le taux de cisaillement critique entre l'état liquide et l'état encombré. Des fluctuations nettement plus importantes se superposent aux

fluctuations gaussiennes précédentes et vont en s'accroissant à mesure que le cisaillement se fait plus rapide. La distribution de contraintes perd son caractère gaussien et s'étend vers les fortes valeurs [9]. Bientôt, ces fluctuations deviennent géantes et atteignent sporadiquement, à leur sommet, un nouvel état de très forte viscosité. Finalement, à cisaillement plus rapide encore, le système se retrouve en permanence dans cet état, avec des fluctuations qui redeviennent gaussiennes.

La mesure simultanée des efforts tangentiels et normaux sur le plateau inférieur en géométrie plan-plan dans le régime de fluctuations géantes montre une remarquable concordance [10]. Comme on peut le voir sur la Figure 13, la plupart des fluctuations qui sortent du bruit gaussien sont simultanées. Ce résultat montre que, comme dans le cas des pâtes cimentaires mais avec plus d'amplitude, de résolution et sans polymère, le surcroît de contrainte tangentielle est directement lié à l'apparition d'une force normale positive.

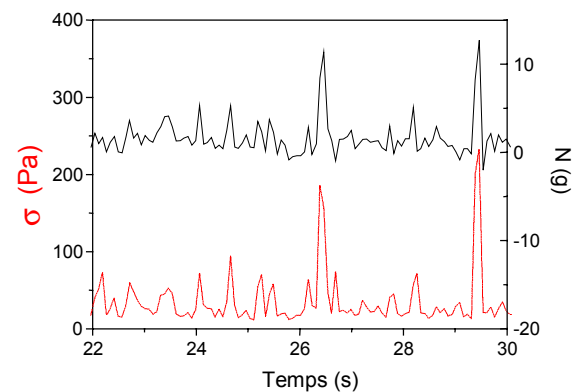


Figure 13. Evolution temporelle de la contrainte de cisaillement (courbe du bas) et de la contrainte normale (courbe du haut) lors du cisaillement à vitesse constante $\dot{\gamma} = 50 s^{-1}$ d'une pâte de billes de silice ($2.5 \mu m$, $\phi = 0,44$).

L'existence d'une corrélation entre contraintes de cisaillement et contraintes normales peut être interprétée de différentes manières. Les simulations numériques des dispersions de sphères dures sont particulièrement instructives. Les travaux maintenant classiques de Brady et Bossis [11] sur les suspensions concentrées de sphères dures ont montré que, au-delà d'une certaine fraction volumique solide, les interactions hydrodynamiques à plusieurs corps jouent un rôle important. La réduction de la distance entre particules entraîne la formation d'agrégats allongés le long de l'axe de compression de l'écoulement. Les simulations plus récentes de Brady et Morris [12] ont montré que,

lorsque le nombre de Péclet est grand et, donc, que les forces browniennes sont négligeables vis-à-vis des forces de cisaillement, la fonction de distribution de paires des particules devient asymétrique, avec un excès de particules le long de l'axe de compression. Les forces de lubrification maintiennent les particules proches les unes des autres au sein des agrégats allongés, même lorsqu'elles entrent dans la zone extensionnelle de l'écoulement, ce qui conduit à une première et une seconde différence de contraintes normales négatives [13, 14].

Des différences de contraintes normales négatives ont effectivement été mesurées dans des suspensions colloïdales concentrées de billes de polymère [15], mais la plupart des études mettant en évidence de tels résultats concernent des solutions ou suspensions d'objets anisotropes : polymères cristaux liquides [16], argiles [17] ou nanotubes [18]. Dans tous les cas, les résultats sont attribués à la formation d'agrégats d'objets alignés.

Dans nos expériences, le niveau de base (hors fluctuations) de la force normale (proportionnelle à la différence $N_1 - N_2$ des première et seconde différences de contraintes normales) est effectivement négatif, mais les fluctuations, qui accompagnent les incursions du système dans le régime encombré sont, elles, positives. Un phénomène supplémentaire est donc à l'œuvre.

Une hypothèse plausible, identique à celle émise dans le cas des pâtes cimentaires, est que le couplage est de type coulombien et qu'il résulte de la formation de chaînes de contacts directs. La formation, transitoire ou permanente, de ces chaînes doit logiquement conduire à des efforts normaux positifs sur les parois du dispositif rhéométrique. L'existence de chaînes de contacts (ou "chaînes de force"), n'impliquant qu'un nombre limité de particules mais transmettant l'essentiel des efforts, est bien établie dans les milieux granulaires secs sous contrainte de compression, au repos [19-22]. Elle a également été mise en évidence de manière directe dans les milieux granulaires secs sous cisaillement grâce - comme dans les empilements au repos - à l'utilisation de particules biréfringentes sous contrainte [23, 24].

Aucune preuve directe (par microscopie confocale rapide par exemple) de l'existence de chaînes de contacts directs dans les suspensions colloïdales n'existe encore, à notre connaissance. Une expérience relatée très récemment apporte cependant ce que l'on peut considérer comme étant

une preuve quasi-directe [25]. L'expérience réalisée par Haw consiste (entre autres) à visualiser au microscope optique un écoulement convergent de particules colloïdales monodisperses, assimilables à des sphères dures. L'indice optique du fluide de suspension est ajusté de manière à limiter la diffusion multiple. On observe très clairement la formation de lignes fugaces en forme de voûtes, attribuables à la diffusion de la lumière aux petits angles par des zones filiformes très denses en particules, traversant tout le système.

Dans notre cas, on peut penser que, si l'hypothèse de chaînes de contacts directs est correcte, une modification de l'état de surface des billes doit modifier le frottement interparticulaire, la résistance de ces chaînes au flambage et, finalement, les conditions de passage dans le régime frictionnel encombré. Pour vérifier cela, nous avons préparé deux échantillons de billes modifiées. Dans le premier échantillon, l'état de surface a été modifié par adsorption d'un tensioactif cationique, le DDBA, en quantité correspondant à la formation d'une double couche. Ceci est une configuration typique de film adsorbé lubrifiant [26].

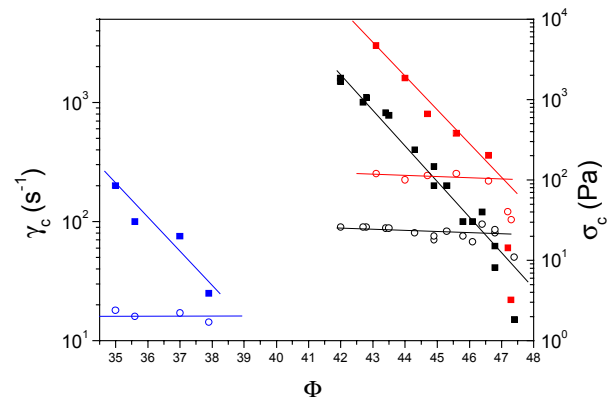


Figure 14. Contraintes critiques (symboles creux) et gradients de vitesse critiques (symboles pleins) pour le passage en régime frictionnel encombré dans trois familles de pâtes de billes de silice : billes non modifiées (courbes médianes) ; billes à surface rugosifiée (courbes inférieures) ; billes à surface lubrifiée (courbes supérieures).

Le second échantillon a été traité à la soude, de manière à provoquer une attaque modérée de la surface. Ceci rend la surface plus rugueuse. L'examen des billes par microscopie à force atomique montre que l'amplitude moyenne de la rugosité passe de 1 à 7 nm. En termes tribologiques, les deux échantillons correspondent donc, respectivement, à une diminution et à une augmentation du coefficient de frottement

interparticulaire. La rugosité doit également permettre un rapprochement plus aisé. Comme on peut le voir sur la Figure 14, le gradient de vitesse auquel les pâtes passent dans le régime encombré est effectivement modifié dans le sens attendu : un gradient plus élevé pour la surface à coefficient de frottement plus faible et un gradient plus faible dans l'autre cas.

4. Résumé et conclusions

Les résultats présentés ici apportent un ensemble d'éléments tendant à montrer que le comportement rhéologique de pâtes - granulaires ou colloïdales - peut être déterminé non seulement par les contacts intergranulaires lubrifiés, mais également par des contacts frictionnels directs. Les premiers, qui seraient plus judicieusement appelés « zones d'écoulement confiné », sont sources de forte dissipation visqueuse. Dans le même temps, cette dissipation réduit le risque de contact direct et de dissipation frictionnelle, sous une contrainte tangentielle donnée. Comme la lubrification hydrodynamique est d'autant plus efficace que le fluide confiné est visqueux, ceci peut conduire à l'observation *a priori* étonnante que l'addition d'un agent viscosant dans le fluide de suspension réduit en réalité la viscosité du mélange pâteux.

Le rôle des contacts directs apparaît particulièrement important dans le régime d'écoulement à très haute viscosité - éventuellement bloquant [27] - que les pâtes adoptent au-delà d'une certaine contrainte et/ou fraction volumique critiques. L'état de surface des particules est alors un paramètre déterminant pour l'entrée dans ce régime "encombré".

Apparemment progressive et continue lorsque les mesures de contraintes portent sur les valeurs moyennes, cette entrée se révèle discontinue et transitoire lorsque les fluctuations de contraintes tangentielles sont mesurées. Le système fait des incursions de plus en plus fréquentes et de plus en plus profondes dans le régime encombré, jusqu'à s'y trouver en permanence.

La mesure des efforts normaux révèle que l'entrée dans le régime encombré s'accompagne également de fluctuations positives des efforts normaux ($N_1 - N_2$), se superposant à un niveau de base négatif. La simultanéité des fluctuations positives de contrainte tangentielle et des fluctuations positives de force normale est, à côté du rôle de l'état de surface, un autre argument décisif en faveur de l'existence de

chaînes percolantes de contacts frottants dans le régime encombré. L'image du régime d'écoulement encombré qui émerge de ces expériences est donc celle d'un système construisant et détruisant en permanence, par flambage, des structures percolantes résistant à l'écoulement.

5. Références

- [1] Van Damme, H., Mansoutre, S., Colombet, P., Lesaffre, C., Picart, D. Pastes : lubricated and cohesive granular media. *C.R. Physique*, 3, 229-238 (2002).
- [2] Kendall, K. "Interparticle friction in slurries", in: *Tribology in Particulate Technology*, Briscoe, J., Adams, J., eds. (Adam Hilger, Bristol et Philadelphia, 1987), pp. 91-102.
- [3] Coussot, P., Ancey, C. *Rhéophysique des Pâtes et des Suspensions*. (EDP Sciences, Paris, 2001) pp. 101-157.
- [4] Frankel, N.A., Acrivos, A. On the viscosity of a concentrated suspension of solid spheres. *Chem. Eng. Sci.*, 22, 847-853 (1967).
- [5] Coussot, P. "Flows of concentrated granular mixtures", in: *Transport Processes in Bubbles, Drops and Particles*, 2ème éd., De Kee, D. et Chhabra, R.R., eds. (Taylor and Francis, New-York, 2002), pp. 291-315.
- [6] Coussot, P., Ancey, C. Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes. *Phys. Rev. E*, 59, 4445-4457 (1999).
- [7] Ancey, C., Coussot, P. Frictional-lubricational transition for a granular suspension. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 327, 515-522 (1999).
- [8] Lombois, H. *Extrusion de pâtes cimentaires*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France (2003).
- [9] Lootens, D., Van Damme, H., Hébraud, P. Giant stress fluctuations at the jamming transition, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 178301 (2003).
- [10] Lootens, D., Hébraud, P., Lécolier, E., Van Damme, H. Gelation, shear-thinning and shear-thickening in cement slurries. *Oil & Gas Sci. Techn.*, 59, 31-40 (2004).
- [11] Brady, J.F., Bossis, G. The rheology of concentrated suspensions in simple shear by numerical simulations. *J. Fluid Mech.*, 155, 105-129 (1985).
- [12] Brady, J.F., Morris, J.F. Microstructure of strongly sheared suspensions and its impact on rheology and diffusion. *J. Fluid Mech.*, 348, 103-139 (1997).
- [13] Bergenholtz, J., Brady, J.F., Vicic, M. The non-Newtonian rheology of dilute colloidal suspensions. *J. Fluid Mech.*, 456, 239-275 (2002).
- [14] Zarraga, I.E., Leighton, D.T., Jr. Normal stress and diffusion in a dilute suspension of hard spheres

- undergoing simple shear. *Phys. Fluids*, 13, 565-577 (2001).
- [15] Laun, H.M., Normal stresses in extremely shear thickening polymer dispersions. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 54, 87-108 (1994).
- [16] Marrucci, G., Greco, F., "Flow behavior of liquid crystalline polymers", in: *Advances in Chemical Physics*, Prigogine, I., Rice, S.A., eds. (Wiley, New York, 1993) vol. LXXXVI
- [17] Moan, M., Aubry, T., Bossard, F. Non-linear behavior of very concentrated suspensions of plate-like kaolin particles in shear flow. *J. Rheol.*, 47, 1493-1504 (2003).
- [18] Lin-Gibson, S., Grulke, E., Wang, H., Hobbie, E. Elastic flow instability in nanotube suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 92, 048302 (2004).
- [19] Dantu, P., *Annales des Ponts Chaussées*, IV, 193 (1967).
- [20] Ammi, M., Bideau, D., Troadec, J.P., Geometrical structure of disordered packings of regular polygons; comparison with disc packings structures, *J. Phys. D*, 20, 424-42 (1987).
- [21] Liu, C., Nagel, S.R., Schecter, D.A., Coppersmith, S.N., Majumdar, S., Narayan, O., Witten, T.A., Force fluctuations in bead packs, *Science*, 269, 513-516 (1995).
- [22] Radjai, F., Jean, M., Moreau, J.J., Roux, S., Force distributions in dense two-dimensional granular systems, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 274-277 (1996).
- [23] Howell, D.W., Veje, C., Behringer, R.P. Stress fluctuations in a 2D granular Couette experiment: A continuous transition. *Phys. Rev. Lett.*, 82, 5241-5244 (1999).
- [24] Hartley, R.E., Behringer, R.P. Logarithmic rate dependence of force networks in sheared granular materials. *Nature*, 421, 928-931 (2003).
- [25] Haw, M.D. Jamming, two-fluid behavior, and "self-filtration" in concentrated particulate suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 92, 185506 (2004).
- [26] Persson, B.N.J. *Sliding Friction* (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [27] Bertrand, E., Bibette, J., Schmitt, V. From shear thickening to shear-induced jamming. *Phys. Rev. E*, 66, 060401 (2002).