

Les Cahiers de Rhéologie

27ème COLLOQUE ANNUEL
du Groupe Français de Rhéologie

RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS

Marseille. 25-27 Novembre 1992.

**VOLUME X, Numéros 3-4
Novembre 1992**

Edité par le Groupe Français de Rhéologie

Imprimé par le Centre de Reprographie
Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme
13397 Marseille Cédex 13

27^e Colloque Annuel
du
Groupe Français de Rhéologie

Faculté des Sciences – Marseille Saint-Charles
25 – 27 Novembre 1992

Comité d'Honneur

J.M. PIAU, Président du Groupe Français de Rhéologie
V. KAFTANDJIAN, Président de l'Université d'Aix-Marseille I
C. MERCIER, Président de l'Université d'Aix-Marseille II
L. CAPELLA, Président de l'Université d'Aix-Marseille III

Comité Scientifique

R. BLANC, IUSTI – Université d'Aix-Marseille I
G. BOSSIS, CNRS – Université de Nice
J.L. CHEVALIER, ENSSPICAM – Université d'Aix-Marseille III
J.C. LELIEVRE, Université Pierre et Marie Curie Paris VI
J.P. REYNIER, Faculté de Pharmacie Université Aix-Marseille II

Comité d'Organisation

Président : *J.L. CHEVALIER*, ENSSPICAM Marseille
Secrétaire : *J.M. DUCLA*, ENSSPICAM Marseille
Trésorier : *Y. GASTON-BONHOMME*, ENSSPICAM Marseille
Membres : *R. BLANC*, IUSTI Marseille
H. DESPLANCHES, *R. ARNAUD*, ENSSPICAM Marseille
J.P. GAIA, *P. PETRINO*, IUT Marseille

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
Avant-Propos <i>J.M. PIAU</i>	1
<u>Conférences générales</u>	
- COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS DANS LES LIQUIDES POLYMERES <i>P. CARREAU</i>	3
- RHEOLOGIE ET MICROSTRUCTURES DANS LES SUSPENSIONS <i>G. BOSSIS</i>	17
<u>Communications orales</u>	
<u>Session I : RHEOLOGIE ET MATERIAUX GRANULAIRES</u>	
- CONCEPTION D'UN RHEOMETRE POUR BETONS FLUIDES <i>F. DE LARRARD, J. SZITKAR, C. HU</i>	35
- ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PRISE DU BETON CELLULAIRE <i>C. BOUTIN, L. ARNAUD</i>	43
- SEDIMENTATION DANS UNE CUVE CYLINDRIQUE EN ROTATION. MISE EN EVIDENCE D'UN SEUIL DE L'EFFET BOYCOTT <i>C. JUFFROY, P. MILLS</i>	51
<u>Session II : RHEOLOGIE FONDAMENTALE ET ELECTORRHEOLOGIE</u>	
- HYDRODYNAMIQUE ET STRUCTURATION DE SUSPENSIONS MACROSCOPIQUES SOUS CISAILLEMENT ALTERNATIF <i>P. GONDRET, L. PETIT</i>	61
- MODELISATION DE LA FORCE D'ATTRACTION ENTRE PARTICULES DANS UN FLUIDE ELECTORRHEOLOGIQUE <i>J.N. FOULC, P. ATTEN, N.J. FELICI</i>	71
- COMPORTEMENT EN RHEOLOGIE STATIONNAIRE D'UNE SUSPENSION ELECTORRHEOLOGIQUE <i>E. LEMAIRE, G. BOSSIS, Y. GRASSELLI</i>	79
- FORMATION ET DYNAMIQUE DE GELS DE LAPONITE <i>A. MOURCHID, P. LEVITZ, A. DELVILLE, H. VAN DAMME</i>	89

Session III : RHEOLOGIE - APPLICATIONS INDUSTRIELLES

- CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES FLUIDES DE FORAGE
MODELES** 99
P. BAYLOCQ, U. CARTALOS, J.M. PIAU
- RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS COLLOIDALES : LES GRAISSES
LUBRIFIANTES** 109
R. MAS , A. MAGNIN.
- EVOLUTION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE SUIVANT LES
MICROSTRUCTURES PRESENTES DANS LES EMULSIONS COSMETIQUES** 119
V. ALLARD, J.F. TRANCHANT

Session IV : RHEOLOGIE ET SUSPENSIONS MINERALES

- RHEOLOGIE ET MICROSTRUCTURE DE SUSPENSIONS
CONCENTREES DE PARTICULES** 131
D. GUINOT, O. SAINT-YVES, J. CHAPPUIS
- EFFET DU MODE DE PREPARATION SUR LE COMPORTEMENT
RHEOLOGIQUE DE SUSPENSIONS DE SILICE** 143
P.LETURE, B. LATRASSE, J. CHAPPUIS
- RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS AQUEUSES DE SILICE
COLLOIDALE** 153
A. MAGNIN, J.M. PIAU, J. PERSELLO, B. CABANNE
- COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DE BILLES EN SUSPENSION :
APPLICATION AUX CULTURES DE MICROORGANISMES
MYCELIENS** 161
J.C. SIGOILLOT, H. DESPLANCHES, J.M. DUCLA, J.L. CHEVALIER

Session V : PROCEDES AGROALIMENTAIRES

- CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES DES FROMAGES FRAIS
OBTENUS PAR LA TECHNIQUE D'ULTRAFILTRATION DE LAIT** 171
M. MAHAUT, J. KOROLCZUK
- COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DE SUSPENSIONS ALIMENTAIRES
MISE EN EVIDENCE D'UN PSEUDO-SEUIL** 179
A. GIBOREAU, G. CUVELIER, B. LAUNAY, T. KONE
- CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES PATES DE FARINE** 189
*M. BARRACO-SERRA, M^a. A. ADRIA-CASAS, E. TRILLAS-GAY,
C. VALERO-FERRANDO, L. GARCIA-SOTO, M. CARBONELL-VENTURA*

Session VI : BIORHEOLOGIE ET PROCEDES DE L'INDUSTRIE
PHARMACEUTIQUE

- INFLUENCE DE LA FORMULATION SUR LA RHEOLOGIE DES
SUSPENSIONS MEDICAMENTEUSES THEOPHYLLINIQUES DANS
LES GELUCIRE** 201
C. BROSSARD, E. BOURRET, L. MAURY, V. RATSIMAZAFY

- ETUDE NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'ECOULEMENT
SANGUIN PAR DES MODELES NON-NEWTONIENS** 211
X. WANG, F. ZANNAD, K. ISAAZ

Session VIII : RHEOLOGIE ET INDUSTRIE DES PATES ET PAPIERS

- OPTIMISATION D'UN RHEOMETRE A CAPILLAIRE POUR L'ETUDE
DES SAUCES DE COUCHAGE** 221
J.P. FAURE, J. POUYET, Y. RABOT, F. VIDAL

- MIGRATION RADIALE DES SUSPENSIONS DILUEES - VISUALISATION
D'ECOULEMENT** 231
P. MONDJIAN, F. RABIAI, M. RENAUD

- BAIN DE COUCHAGE PAPIER = CORRELATIONS RHEOLOGIE -
MICROSTRUCTURE - INFLUENCE DE LA NATURE DE DEUX CO-LIANTS** 241
C. VU, C. TROUVE, J.KYRIAZIS, J.L. GROSSIORD

Communications par affiches

Session VII : COMMUNICATIONS PAR AFFICHES

- DISPOSITIF EXPERIMENTAL EN ELECTRORHEOLOGIE DESCRIPTION
ET RESULTATS** 248
J.N. FOULC, P. ATTEN

- ETUDE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES SUSPENSIONS
POLYDISPERSEES CONCENTREES** 253
I. TALBI, D. QUEMADA

- CARACTERISATION THERMORHEOLOGIQUE D'UN NOUVEAU
MATERIAU COMPOSITE DESTINE AU STOCKAGE D'ENERGIE
THERMIQUE** 257
L. ROYON, P. FLAUD, G. GUIFFANT

- ETUDE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE SUSPENSIONS DE DIOXYDE DE TITANE EN SOLUTION AQUEUSE EN PRESENCE D'IONS CALCIUM**

F. MANGE, A. PIERRE, M. MOAN, P. COUCHOT, A. FOISSY

261
- CARACTERISATION RHEOLOGIQUE EN REGIME STATIONNAIRE ET INSTATIONNAIRE D'UN FLUIDE DE FORAGE MODELE**

P. BERTHIER, P. FLAUD

263
- ETUDE DE LA THIXOTROPIE D'UNE BOUE BENTONITIQUE**

J.M. FLEUREAU, A. AISSAOUIA

267
- IMPORTANCE OF INERTIA CORRECTION FOR CONTROLLED STRESS RHEOMETERS**

A.J.P. FRANCK

271
- LATEX POLYSTYRENE ET COPOLYMERE AVEC LE STYREN SULFONATE A DENSITE SUPERFICIELLE DE CHARGE VARIABLE : COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE**

B. DUMONT, C. GRAILLAT, A. GUYOT, F. VIDAL

275
- ETUDE DES RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE, LES PROPRIETES D'HYDRATION ET LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DE SUSPENSIONS D'AMIDON EN MILIEU FORTEMENT HYDRATE**

B. COLAS

281
- UNE AIDE A LA FORMULATION DES REVETEMENTS ORGANIQUES : LA RHEOLOGIE**

B. CHOREIN

287
- COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES GELS DE BENTONITE ENTRANT DANS LA FABRICATION DE VERNIS A ONGLES**

Mlle LECACHEUR, D. OLVERO

289
- BROYAGE, CONSEQUENCES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE SUSPENSIONS DE DOLOMIE**

L. CLERC, A. BENHASSAINE

291
- SUR LES PROPRIETES VISCOPLASTIQUES DU CHOCOLAT FONDU**

N. COMBALIER, G. CUVELIER, B. LAUNAY

295

- APPORT DES ANALYSES RHEOLOGIQUES A L'ETUDE DES
EMULSIONS MULTIPLES : CARACTERISATION, STABILITE,
LIBERATION**

J.L. GROSSIORD, I. TERRISSE, M. SEILLER, A. MAGNET, C. LE HEN-FERRENBACH

299
- CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DE SUSPENSIONS PATEUSES
AU MOYEN D'UN ANALYSEUR DE TEXTURE ET D'UN RHEOMETRE**

P. MICHAUD, F. RODRIGUEZ, M. SENDELIN, A. YOUCEFI

307
- COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES GELUCIRE ET DES
SUSPENSIONS PHARMACEUTIQUES DE DIPROPHYLLINE**

E. BOURRET, C. BROSSART, J. ROGER, V. RATSIMBAZAFY

311
- PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES PEINTURES AQUEUSES
MECANISME D'ACTION DES EPAISSISSANTS**

D. TURRELL, C. VU, J.L. GROSSIORD

315
- ECOULEMENT DE COUCHAGE PAR TREMPAGE D'UN FLUIDE
D'HERSCHEL-BULKLEY**

J.C. CASANOVA, C. CAMOIN, R. BLANC

319

Le Groupe Français de Rhéologie

- Groupe Français de Rhéologie*

323
- Colloques Annuels du GFR*
- Les Cahiers de Rhéologie*

Avant-Propos

J'ai le plaisir de remercier les Professeurs Jean-Louis CHEVALIER, Directeur de l'ENSSPICAM et Jean-Michel DUCLA, qui se sont chargés de l'organisation du 27ème Colloque Annuel du GFR, réunissant à Marseille plus d'une centaine de participants. Toute l'équipe qui les a aidés localement, le Comité Scientifique d'Organisation auquel ont participé nos collègues Robert BLANC, Georges BOSSIS, Jean-Pierre REYNIER, et l'ensemble du Conseil du GFR, doivent bien entendu être associés eux aussi à ces remerciements pour le travail accompli.

Cet avant-propos est également l'occasion de saluer, au nom du GFR, la pérennité et le succès au niveau national des actions de formation continue entreprises par Jean-Louis CHEVALIER et Jean-Michel DUCLA dans le domaine de la Rhéologie.

Les suspensions, thème du présent Colloque, sont constituées d'une phase divisée et peu déformable, dispersée dans une phase liquide. Visqueux, parfois gélifiés, ou thixotropes, de tels matériaux concernent de nombreux secteurs de l'industrie, et ils font l'objet de recherches sur la relation entre leur structure mésoscopique et leurs propriétés mécaniques et physiques macroscopiques.

Les résultats des travaux récents réalisés en France, dans les laboratoires des diverses disciplines et dans l'industrie, augmentés de la Conférence invitée du Professeur Pierre CARREAU, publiés dans ces Compte-Rendus, et discutés au Colloque, ne sont pas exhaustifs sur un sujet aussi vaste, aux aspects multiples et novateurs. Cependant ils permettent une bonne prise de contact, puisqu'il s'agit d'argile, de boues, de silice, de béton, de fluides polymères chargés, de latex, de peintures, de pâtes diverses, de graisses lubrifiantes, de médicaments, de sang, de cosmétiques, de fromages, de chocolat, ... et même de fluides dits intelligents.

Les Colloques et les Compte-Rendus du GFR constituent bien sûr une opportunité de mettre les progrès scientifiques à la disposition des universitaires et des industriels, et d'assurer la diffusion la plus large possible de la connaissance en rhéologie. Nous souhaitons qu'ils aident les scientifiques des différentes disciplines et des différentes branches d'activité à trouver un langage et un intérêt commun, et éventuellement à partager des vues scientifiques communes.

le, 9 novembre 1992

Jean-Michel PIAU,

Président du Groupe Français de Rhéologie

COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS DANS LES LIQUIDES POLYMERES

P.J. CARREAU

Centre de Recherche Appliquée sur les Polymères - CRASP
Ecole Polytechnique de Montréal - Montréal, Qué., Canada H3C 3A7

Introduction

Les matériaux que l'on manipule dans plusieurs secteurs industriels sont des suspensions de particules dans des fluides plus ou moins visqueux, dont le comportement rhéologique est bien souvent non newtonien et viscoélastique. La rhéologie des suspensions dans les polymères est relativement complexe et plusieurs éléments demeurent encore peu connus. D'excellentes revues des travaux dans ce domaine ont été présentées par Metzner (1985) et Kamal et Mutel (1986) et Utracki (1988) a fait une revue extensive des travaux sur la rhéologie des systèmes multiphasés.

On rencontre de nombreuses difficultés lors des mesures des propriétés rhéologiques ou des prédictions du comportement rhéologique des composites ou mélanges polymères. Certains problèmes sont liés aux interfaces (Bigg, 1982) et des évolutions dans le temps et en fonction des conditions de mise en oeuvre: orientation des particules solides, agglomération, bris ou coalescence, etc. Aussi, sur le plan théorique, la rhéologie de systèmes multiphasés a peu de sens et on devrait dans plusieurs cas aborder ces systèmes avec une approche de la mécanique des fluides. Cependant, en autant que les dimensions des particules solides soient relativement faibles par rapport à celles des outillages et que les forces inertielles et de gravité soient négligeables, l'approche de la rhéologie des fluides homogènes est plus pratique et permet d'obtenir des informations très précieuses pour les applications industrielles.

Dans cette communication, une brève revue critique de résultats rapportés dans la littérature sur les propriétés rhéologiques des suspensions est présentée. On discute des problèmes et difficultés liés aux mesures rhéologiques des systèmes polymères multiphasés. Ces difficultés sont illustrées à l'aide de données obtenues pour des systèmes modèles (suspensions de billes de verre dans des solutions de polymère) et pour des polymères chargés de mica, noir de carbone, fibres de verre, etc.

Viscosité des suspensions de billes sphériques

La viscosité des suspensions de billes sphériques de dimension uniforme dans des fluides newtoniens est relativement bien établie suite aux travaux de Thomas (1965) et la figure 1 illustre les résultats de Thomas pour des diverses suspensions de billes de diamètre uniforme variant de 0.1 à 440 μm .

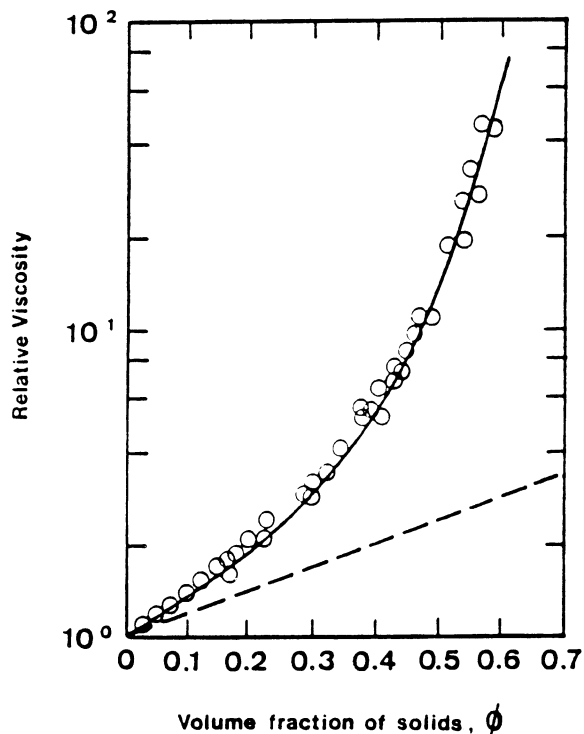


Figure 1 Viscosité relative en fonction de la concentration volumique pour des suspensions de particules sphériques non interactives dans des fluides newtoniens (d'après Thomas, 1965)

————— eq. 1
 - - - - - eq. 2

On note que la viscosité relative est une fonction unique de la fraction volumique des particules et la courbe peut être décrite par l'équation empirique de Maron et Pierce (1956):

$$\mu_r = \mu/\mu_m = [1 - \phi/\phi_m]^{-2} \quad (1)$$

où ϕ_m est la fraction de solides à charge maximale, égale à 0.68 pour des sphères solides. On montre aussi sur la figure 1 le résultat théorique d'Einstein (1906, 1911), valable pour de très faibles concentrations de particules solides:

$$\mu_r = \mu/\mu_m = [1 - 2.5\phi] \quad (2)$$

Le comportement rhéologique des suspensions de particules non interactives dans les polymères est très semblable à celui de la solution de polymère ou du polymère fondu non chargé. La figure 2 illustre quelques résultats de Poslinski et al. (1988) pour un thermoplastique chargé de billes de verre de dimension uniforme.

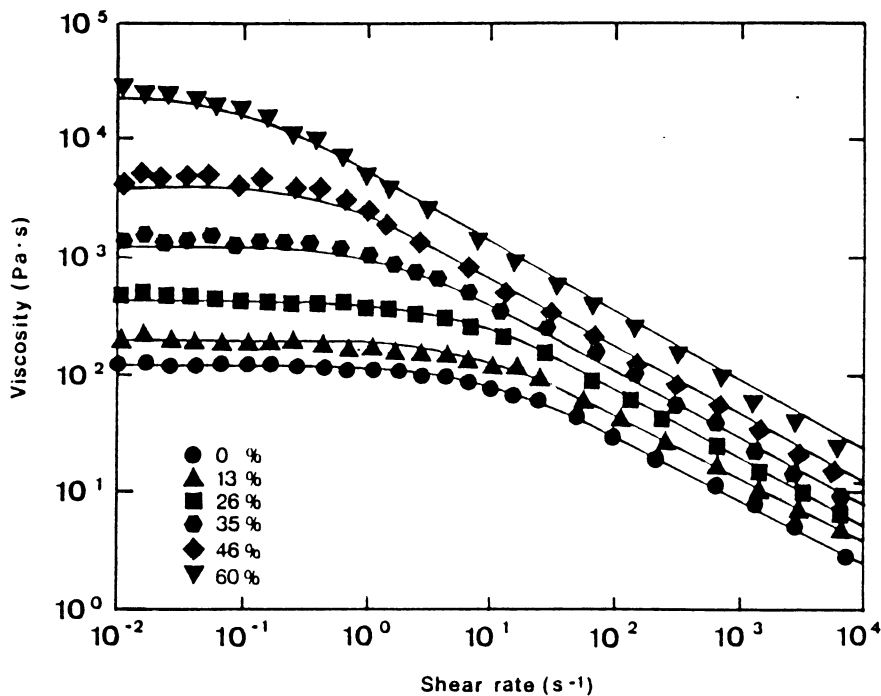


Figure 2 Viscosité de suspensions de billes de verre (diamètre uniforme de 15 μm) dans un thermoplastique à 150 ° C. Les courbes sont les descriptions à l'aide du modèle de viscosité de Carreau

Dans tous les cas, la viscosité peut être décrite par le modèle de Carreau (1972):

$$\eta_c = \eta_{co}[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2} \quad (3)$$

où l'indice c fait référence au composite et η_{co} est la viscosité limite à faible cisaillement. Le temps caractéristique est exprimé par une relation de type Maron et Pierce, i.e.:

$$\lambda_r = \lambda_c/\lambda_m = [1 - \phi/\phi_m]^{-2} \quad (4)$$

On note que le temps caractéristique réduit augmente considérablement avec la fraction de solides et, ainsi, on peut s'attendre à une augmentation du caractère élastique des composites avec la fraction de solides si le temps caractéristique du comportement rhéofluidifiant est étroitement lié à la viscoélasticité.

Un autre résultat très intéressant de Poslinski et al. est que l'éq. (1) est applicable aux données de la figure 2 en autant que la viscosité réduite est évaluée à une contrainte de cisaillement constante, i.e.:

$$\eta_r = (\eta_c/\eta_m)_{\sigma_{12}} = [1 - \phi/\phi_m]^{-2} \quad (5)$$

C'est un résultat très important puisque la viscosité de toute suspension de particules sphériques uniformes et non interactives peut être déduite du comportement de la matrice polymère. Toutefois, il est bien connu que la viscosité est fortement affectée par la non uniformité du diamètre des particules (polydispersité). Selon Eveson (1959), la viscosité chute considérablement avec la polydispersité. Poslinski et al. (1988) ont montré que la formule proposée par Gupta et Seshadri (1986) peut être utilisée pour obtenir la fraction volumique de solides à charge maximale et prédire correctement la viscosité de systèmes bimodaux à l'aide de l'éq. (5). Pour une fraction de solides élevée, $\phi_m = 0.60$, des réductions de viscosité par un facteur approchant 10 ont été rapportées.

Elasticité des suspensions de particules sphériques

Il existe dans la littérature très peu de données sur le comportement viscoélastique (contraintes normales en cisaillement simple, module élastique, etc.) des suspensions. Il est bien connu que la correction de Bagley (1957) et le rapport de gonflement de l'extrudat à la sortie d'un capillaire diminuent alors que la fraction de solides augmente. Ceci ne peut pas, a priori,

être considéré comme la manifestation d'une réduction de l'élasticité puisque la viscosité augmente avec la fraction de solides. Cependant, Faulkner et Schmidt (1977) ont observé que le module élastique obtenu de la mesure de la viscosité complexe augmente avec la fraction de solides (pour des valeurs inférieures à 0.26) selon la relation suivante:

$$G'_r = G'_c/G'_m = 1.0 + 1.8\phi \quad (6)$$

alors que le module de perte est donné par :

$$G''_r = G''_c/G''_m = 1.0 + 2.0\phi + 3.3 \phi^2 \quad (7)$$

On remarque, à partir de ces deux expressions, que les forces visqueuses augmentent plus rapidement que les forces élastiques, ce qui semble en bon accord avec les observations de réduction de la correction de Bagley et du rapport de gonflement. Toutefois, ces résultats sont en désaccord avec les résultats plus récents de Poslinski et al. (1988), qui montrent que les modules élastique et de perte pour des fréquences plus élevées que 10 rad/s peuvent être exprimés respectivement par:

$$G'_r = [1 - \phi/\phi_m]^{-2} \quad (8)$$

$$G''_r = [1 + (0.75\phi/\phi_m)/(1 - \phi/\phi_m)]^2 \quad (9)$$

En contradiction avec les résultats de Faulkner et Schmidt (1977), ces relations prédisent que les forces élastiques croissent plus rapidement que les forces visqueuses alors que la fraction volumique de particules solides augmente. Poslinski et al. (1988) ont également montré que les contraintes normales en cisaillement simple suivaient une relation du type Maron et Pierce.

Nos résultats récents sur le comportement rhéologique de suspensions de billes de verre dans diverses solutions de polymère montrent que l'élasticité peut augmenter ou diminuer selon le type de solution de polymère. En fait, pour les solutions de polymère de très haute masse moléculaire, les billes de verre donnent lieu à des interactions billes - chaînes polymères qui sont loin d'être négligeables. Ces résultats sont brièvement discutés dans la section qui suit.

Particules interactives

En présence de fortes interactions interparticulaires (forces d'interactions importantes par rapport aux forces visqueuses), on peut s'attendre à plusieurs complications rhéologiques. Une complication majeure vient de l'agglomération des particules, qui donne lieu à une augmentation spectaculaire de la viscosité tel qu'illustré par Nielsen (1977) pour des billes de verre dans un hydrocarbure en présence d'une faible quantité d'eau. On détecte possiblement un seuil de contrainte, i.e. valeur critique de la contrainte sous laquelle il n'y a pas d'écoulement. On retrouve dans la littérature plusieurs exemples de comportement intéressant. Par exemple, Minagawa et White (1975) ont montré que la viscosité de suspensions de particules d'oxyde de titane dans un polyéthylène de haute densité augmentait de façon spectaculaire avec la fraction de solides et ils ont observé un seuil de contrainte pour une valeur relativement faible de la fraction de solides.

Les figures 3 et 4 illustrent des résultats importants obtenus par Lakdawala et Salovey (1987) pour un polystyrène chargé de noir de carbone. Les particules de noir de carbone, dépendant de leur préparation, peuvent donner lieu à de très fortes interactions et agglomérations, pouvant ainsi expliquer les fortes augmentations de viscosité observées à la figure 3 aux faibles vitesses de cisaillement. Le comportement pour une température plus élevée, 200 ° C, au lieu de 180 ° C, est sensiblement différent comme le montre la figure 4. On note que, pour une faible concentration de solides, la viscosité du composite peut être inférieure à celle de la matrice polymère, ce qui est pour le moins très étonnant. Nous avons aussi obtenu des résultats semblables pour un polyéthylène de haute densité et la figure 5 rapporte la viscosité relative en fonction de la fraction massique de noir de carbone, pour cinq types de noir de carbone obtenus de deux fournisseurs. On pourra trouver les détails dans le mémoire de M.Sc.A. de Dufresne (1989) et dans l'article de Malik et al. (1988).

Pour illustrer la complexité rhéologique des suspensions de particules sphériques peu interactives, nous présentons dans les trois figures suivantes la viscosité ainsi que les contraintes normales primaires pour des solutions de polyéthylène oxyde (PEO). Le PEO a une masse moléculaire de $5 \cdot 10^6$ kg/kmol et trois concentrations (1, 2 et 3 % en masse) dans un mélange contenant en masse 50 % d'eau et 50 % de glycérine ont été étudiées. Des billes de verre non traitées et de diamètre relativement uniforme égal à 35 μ m ont été utilisées. Pour les données rapportées ici, les mesures rhéologiques ont été effectuées au rhéogoniomètre de

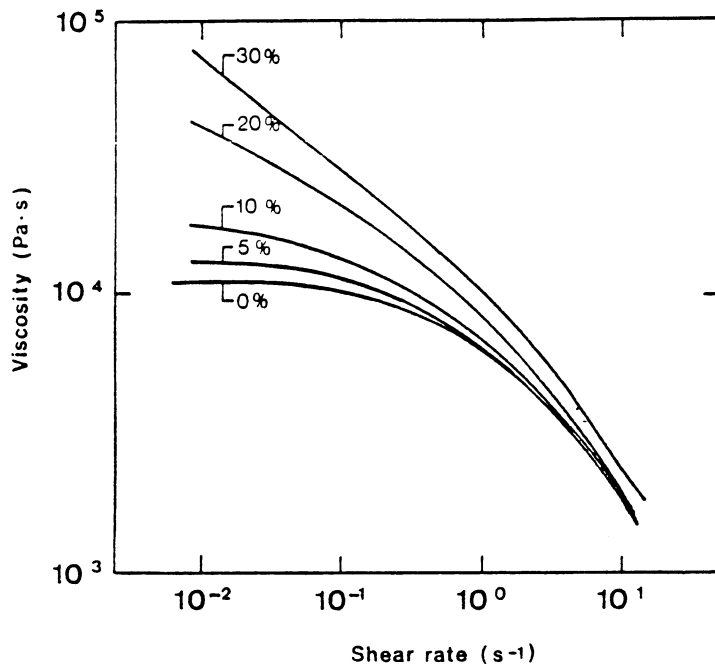


Figure 3. Viscosité d'un polystyrène de haute masse moléculaire chargé de noir de carbone ($924 \text{ m}^2/\text{g}$) à 180°C . Données de Lakdawala et Salovey (1987).

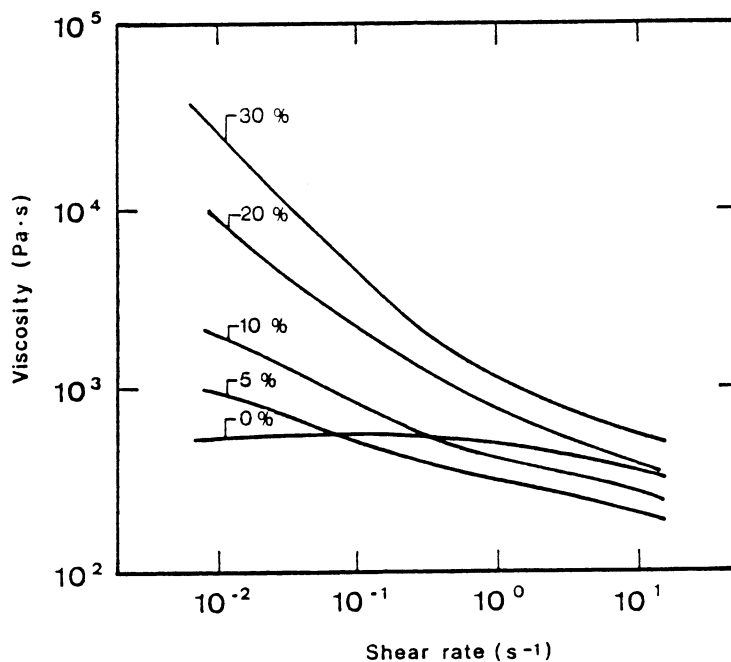


Figure 4. Viscosité d'un polystyrène de haute masse moléculaire chargé de noir de carbone ($924 \text{ m}^2/\text{g}$) à 200°C . Données de Lakdawala et Salovey (1987).

Weissenberg avec une géométrie cone-plan (cône de 2°). Les mesures rhéologiques ont été validées à l'aide d'un rhéomètre à contraintes imposées de Rheometrics.

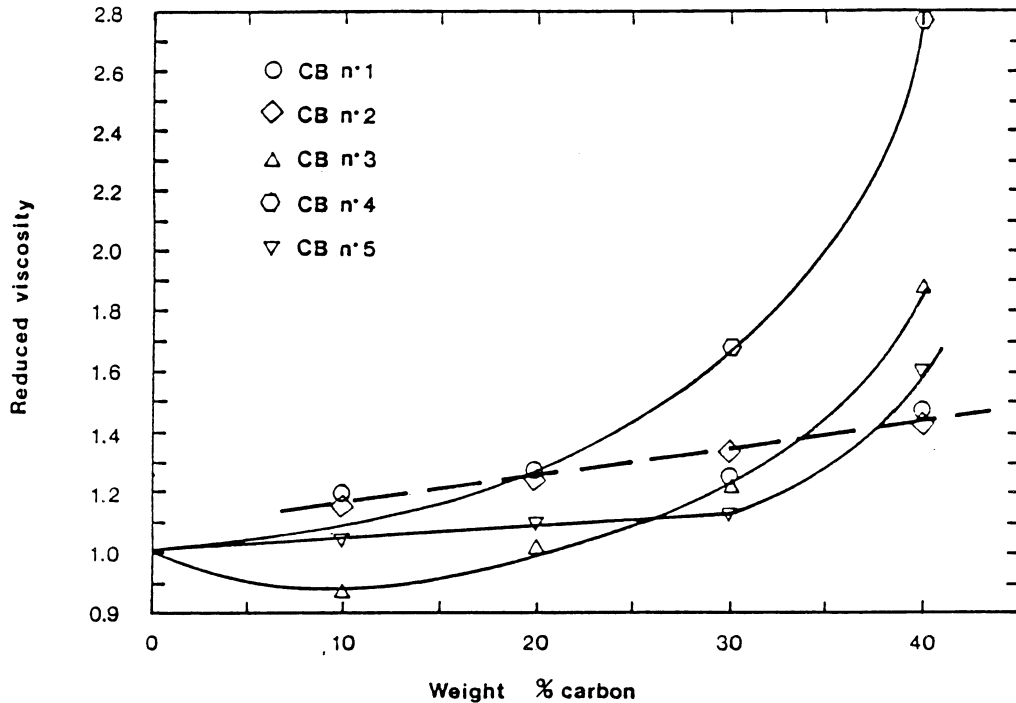


Figure 5 Viscosité relative d'un polyéthylène de haute densité chargé de noir de carbone, pour une vitesse de cisaillement de 10 s^{-1} (données de Dufresne, 1989).

La figure 6 montre l'influence de la fraction massique des billes de verre sur la viscosité d'une solution contenant 1 % de PEO. La courbe pour la solution non chargée est typique de celle des solutions de polymères et peut être représentée par un modèle de Carreau. Lorsque l'on ajoute des billes de verre, on observe d'abord une diminution de la viscosité jusqu'à ce que la fraction massique de billes atteigne 30 %. La chute de viscosité est plus accentuée à faibles vitesses de cisaillement. Pour des charges de 40 % et plus, la viscosité de la suspension devient considérablement plus élevée que celle de la solution non chargée. Les différences des contraintes normales primaires pour les mêmes systèmes sont présentées à la figure 7. On note un comportement semblable à celui observé pour la viscosité: initialement, l'ajout de billes de verre réduit les

contraintes normales et il faut atteindre 40 % de solides pour retrouver les contraintes normales de la solution non chargée. Ces résultats nous indiquent que l'élasticité des suspensions est plus faible que celle de la solution mère, contrariant les résultats de Poslinski et al. (1988). Des comportements équivalents ont été observés pour les solutions de 2 et 3 % de PEO.

Il est évident que les billes de verre interagissent avec les chaînes polymères. Le polymère peut s'absorber à la surface des billes et donner lieu à une réduction de la concentration de polymère dans la solution. C'est l'hypothèse émise par Otsubo (1986). Toutefois, il est douteux que l'effet soit suffisamment important pour expliquer les fortes réductions observées ici. Définissant la viscosité spécifique par :

$$\eta_{sp} = (\eta_{susp} - \eta_{sol}) / \eta_{sol} \quad (10)$$

où η_{susp} est la viscosité de la solution chargée et η_{sol} est la viscosité de la solution non chargée, nous présentons à la figure 8 les données pour les trois concentrations de polymère en fonction de la fraction massique de solides. Il est intéressant de noter que des charges allant jusqu'à 20 % de billes de verre, la viscosité spécifique est pratiquement indépendante de la concentration de polymère. La réduction, pour une vitesse de cisaillement égale à 0.34 s^{-1} , atteint quelque 25 %, ce qui ne saurait s'expliquer que par une influence majeure des billes sur la conformation des chaînes polymères et sur le niveau d'enchevêtrement. Ces hypothèses viennent d'être vérifiées pour d'autres solutions de polymère.

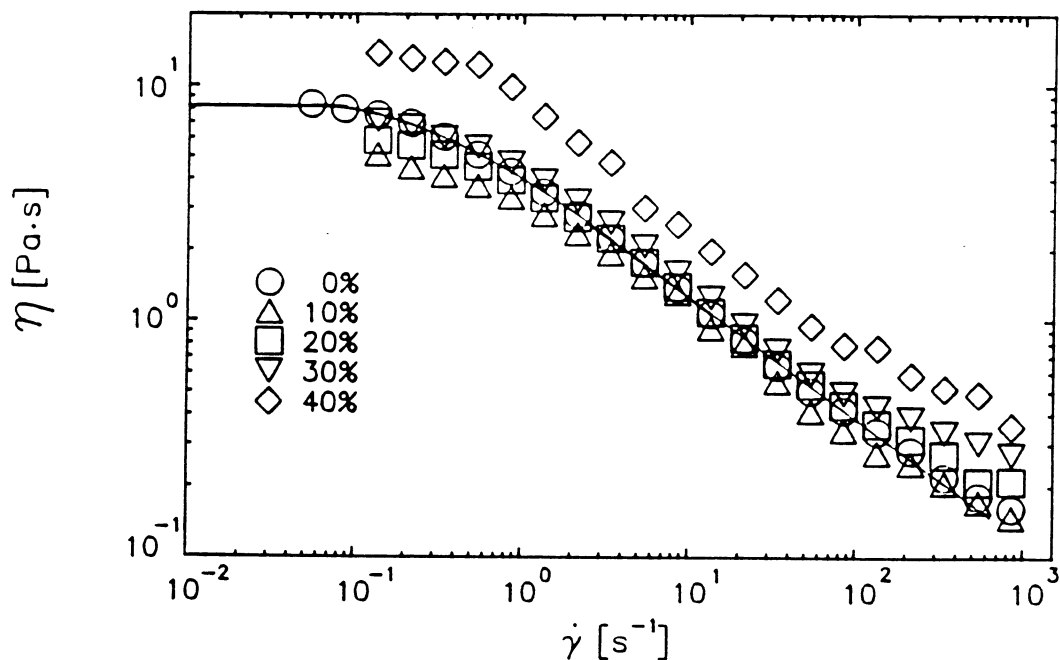


Figure 6. Viscosité d'une solution à 1% de polyéthylène oxyde dans un mélange 50%/50% eau/glycérine pour diverses fractions massiques de billes de verre, à 25°C.

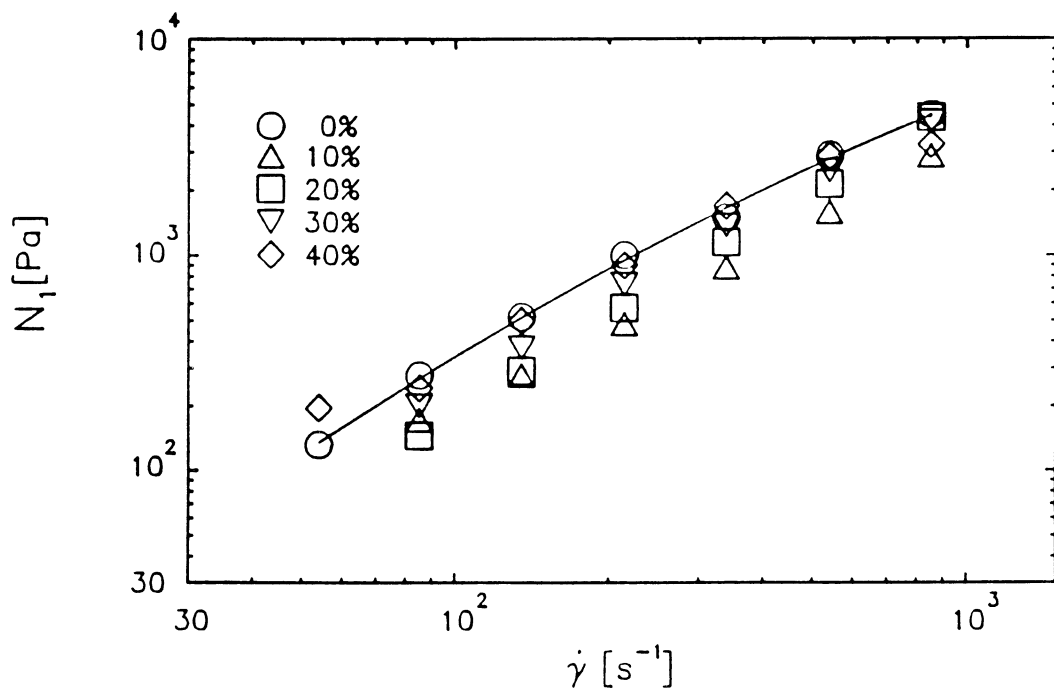


Figure 7. Différences des contraintes normales primaires d'une solution à 1% de polyéthylène oxyde dans un mélange 50%/50% eau/glycérine pour diverses fractions massiques de billes de verre, à 25°C.

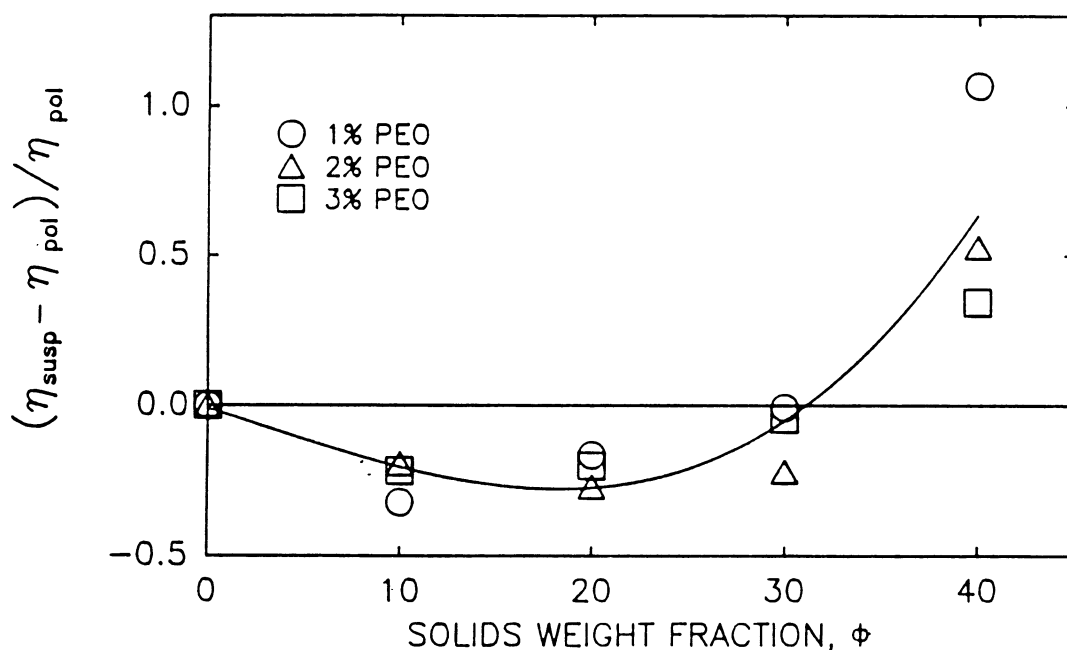


Figure 8 Viscosité spécifique de suspensions de billes de verre dans des solutions de PEO à une vitesse de cisaillement égale à 0.34 s^{-1} . La courbe représente approximativement la moyenne pour les trois concentrations de polymère.

Conclusion

Nous avons présenté ici quelques aspects de la rhéologie des suspensions de particules solides dans les fluides polymères. Evidemment, la rhéologie de ces systèmes est très complexe, même pour des situations d'écoulements en cisaillement simple stationnaire. Pour les régimes transitoires et les écoulements plus complexes où le caractère viscoélastique et les déformations élongationnelles jouent un rôle important, il est illusoire de penser prédire le comportement rhéologique à partir de simples théories ou mesures rhéologiques obtenues en cisaillement simple. Toutefois, les efforts de recherche doivent se poursuivre dans ce sens. On doit mettre au point des techniques expérimentales plus performantes, en particulier pour les écoulements transitoires et élongationnels. Il nous faut examiner le détail des micro-structures, orientation des particules durant les écoulements, les interactions spécifiques entre les charges et les chaînes polymères. On peut s'inspirer pour la mesure des interactions spécifiques des récents travaux de Lara et Schreiber (1990).

Références

Bagley, E.B., "End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene", J. Appl. Phys., 28, 624, 1957.

Carreau, P.J., "Rheological Equations from Molecular Network Theories", Trans. Soc. Rheol, 16, 99, 1972.

Bigg, D.M., "Rheological Analysis of Highly Loaded Polymeric Composites filled with Non-agglomerating Spherical Filler Particles", Polym. Eng. Sci., 22, 512, 1982.

Dufresne, A., "Propriétés mécaniques, électriques et rhéologiques de matériaux thermoplastiques renforcés de noir de carbone, M.A.Sc. thesis, Ecole Polytechnique of Montreal, 1989.

Einstein, A., "Eine neue Bestimmung der Molekuldimension", Ann. Physik, 19, 289 (1906) and 34, 591, 1911.

Eveson, G.F., "Rheology of Dispersed Systems", C.C. Mills, Ed., Academic Press, New York, 1959.

Faulkner, D.L., et Schmidt, L.R., "Glass Bead-Filled Polypropylene Part 1: Rheological and Mechanical Properties", Polym. Eng. Sci., 17, 657, 1977.

Gupta, R.K., et Seshadri, S.G., "Maximum Loading Levels in Filled Liquid Systems", J. Rheol., 30, 503, 1986.

Kamal, M.R. et Mutel, A.T., "Rheological Properties of Suspensions of Newtonian and Non-Newtonian Fluids", J. Polym. Eng., 5, 293, 1986.

Lakdawala, K. et Salovey, R., "Rheology of Polymers Containing Carbon Black", Polym. Eng. Sci., 27, 1035, 1987.

Lara A.J., et Schreiber, H.P., "Specific Interactions and Adsorption of Film-Forming Polymers", submitted to J. Coat. Tech., 1990.

Malik, T.M., Carreau, P.J., Grmela, M., et Dufresne, A., "Mechanical and Rheological Properties of Carbon Filled Polyethylene", Polymer Composites, 9, 412, 1988.

Maron, S.H., et Pierce, P.E., "Application of Ree-Eyring Generalized Flow Theory to Suspensions of Spherical Particles", J. Colloid Sci., 11, 80, 1956.

Metzner, A.B., "Rheology of Suspensions in Polymeric Liquids", J. Rheol. 29, 739, 1985.

Minagawa, N., et White, J.L., "Coextrusion of Unfilled and TiO₂-filled Polyethylene: Influence of Viscosity and Die Cross-Section on Interface Shape", Polym. Eng. Sci, 15, 825, 1975.

Nielsen, L.E., "Polymer Rheology", Marcel Dekker, New York, 1977.

Otsubo, Y., "Effect of Polymer Adsorption on the Rheological Behavior of Silica Suspensions", J. Colloid and Interf. Sci., 112, 380, 1986.

Poslinski, A.J., Ryan, M.E., Gupta, R.K., Seshadri, S.G., et Frechette, F.J., "Rheological Behavior of Filled Polymeric Systems", J. Rheol., 32, 703 and 751, 1988.

Thomas, D.G., "Transport Characteristics of Suspension: Note on the Viscosity of Newtonian Suspensions of Uniform Spherical Particles", J. Colloid Sci., 20, 267, 1965.

Utracki, L.A., in "Rheological Measurement", edité par Collyer, A.A., and Clegg, D.W., Elsevier Applied Science, London and New York, 1988.

FLUIDES ELECTRO ET MAGNETO RHEOLOGIQUES

**G. BOSSIS, H. CLERCX, Y. GRASSELLI,
E. LEMAIRE, A. MEUNIER**

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée – Université de Nice
Parc Valrose – 06108 NICE Cédex 2

Résumé

Les fluides électro- et magnéto-rhéologiques sont des suspensions de particules solides, de taille voisine du micron, qui se polarisent sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique. On obtient alors une agrégation transitoire des particules sous forme d'une structure anisotrope qui modifie considérablement les propriétés rhéologiques de la suspension. Outre l'intérêt que présentent ces fluides dans les applications mettant en jeu une viscosité pilotable par de l'électronique, ils sont également attractifs par la richesse des phénomènes physiques mis en jeu. On essaiera dans cet article de donner une vue d'ensemble des comportements rhéologiques de ces fluides en insistant tout particulièrement sur les aspects structuraux - à l'échelle de la particule où à une échelle intermédiaire - qui permettent d'expliquer la rhéologie de ces fluides en présence d'un champ.

I - INTRODUCTION

On emploie habituellement la dénomination de fluide électrorhéologique (FER) pour un fluide dont la viscosité peut être "fortement" modifiée par l'application d'un champ électrique. Pour préciser le terme fortement, on peut restreindre, l'appellation FER aux fluides qui par application d'un champ (inférieur au champ de claquage du fluide), se transforment en solide et donc ne s'écoulent pas pour une contrainte appliquée non nulle. Ces fluides sont toujours en pratique des suspensions de particules solides dans un liquide porteur isolant - le plus souvent des huiles silicones ou des huiles pour transformateur - de façon à pouvoir supporter de forts champs électriques sans phénomènes d'ionisation et de claquage. Les particules utilisées peuvent être de compositions très diverses (silice, céramique, polyélectrolyte, semiconducteur), leur taille pouvant aller d'une fraction de micron à quelques dizaines de microns [1]. La borne supérieure est fixée par la nécessité d'éviter les problèmes de sédimentation et de garder un fluide homogène; la borne inférieure est dictée par la nécessité de minimiser le mouvement Brownien des particules par rapport à celui généré par les forces électrostatiques. En effet, en présence d'un champ, les particules solides assimilées à des sphères de rayon a (dont la permittivité diélectrique ϵ_p est supposée plus grande que celle du fluide suspendant ϵ_f) se polarisent et acquièrent un moment dipolaire proportionnel au champ appliqué et à la différence des permittivités [2] :

$$\vec{m} = 4\pi \epsilon_0 \epsilon_f \beta a^3 \vec{E} \quad \text{avec} \quad \beta = (\epsilon_p - \epsilon_f) / (\epsilon_p + 2\epsilon_f) \quad (1)$$

Le moment dipolaire de chaque particule est proportionnel au champ et croît avec la différence de permittivité entre la particule et le liquide suspendant. La modification des propriétés rhéologiques de ces suspensions en présence d'un champ provient des interactions électrostatiques entre particules qui, en première approximation, peuvent être représentées par l'interaction entre dipôles. L'énergie d'interaction entre deux dipôles :

$$W_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_f} \left\{ \frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\}$$

donne une force attractive si le rayon vecteur joignant le centre des deux particules est parallèle au champ appliqué et répulsive si ce vecteur lui est perpendiculaire (fig. 1).

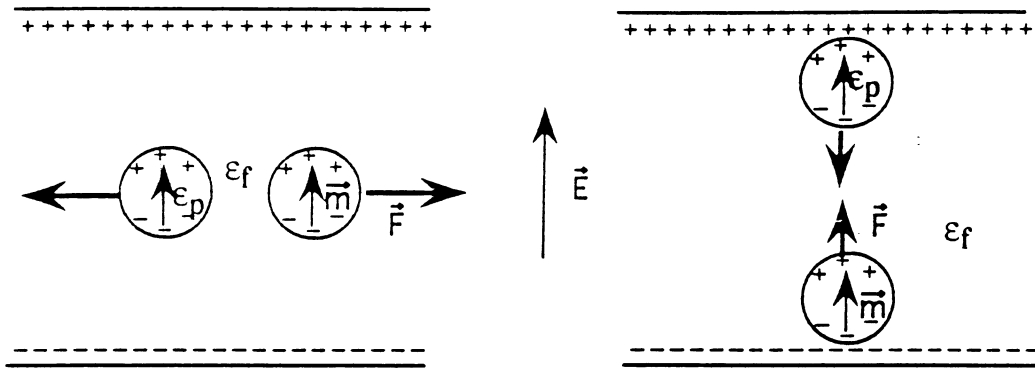


Fig. 1 a : Force répulsive quand le rayon vecteur joignant les deux particules est perpendiculaire au champ.

Fig. 1 b : Force attractive lorsque les particules sont alignées dans la direction du champ.

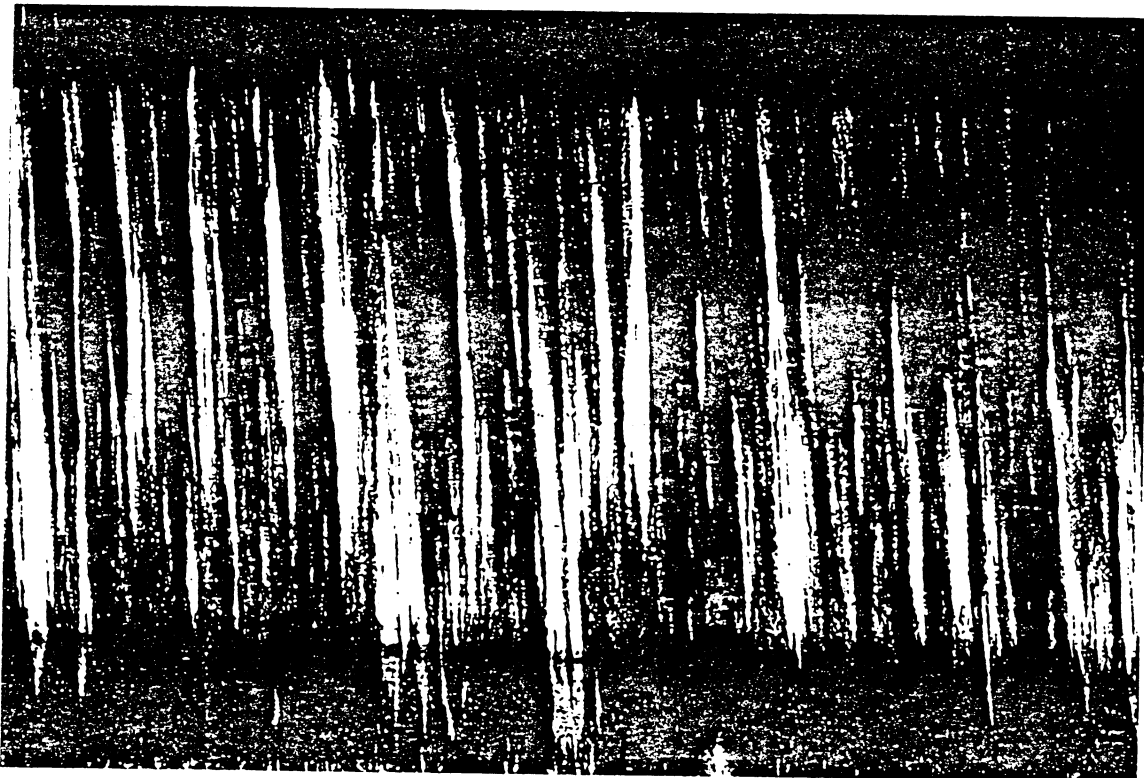


Figure 2 : La suspension est structurée en fibrilles (parties foncées) parallèles au champ.

Cette force favorise donc la création de chaînes de particules alignées sur la direction du champ. La longueur de ces chaînes et la cinétique de cette agrégation réversible est gouvernée par le rapport $\lambda = W_{12}/kT$ de l'énergie électrostatique à l'énergie thermique. En prenant $r = 2a$, avec $a = 1$ micron on obtient $\lambda(\text{c.g.s.}) \approx (\epsilon_f \beta^2 a^3 E^2) / 8 kT$. Pour un champ $E = 20$ KV/cm, $a = 1\mu$, et β voisin de l'unité ($\epsilon_p \gg \epsilon_f \approx 3$) on obtient $\lambda \approx 150$. Ces valeurs importantes de λ suggèrent l'existence d'un état totalement agrégé ou en d'autres termes d'une séparation de phase, avec l'existence d'une phase dense formée d'agrégats linéaires alignés sur le champ et qui connectent les parois opposées de la cellule. Ce raisonnement simple sur des particules diélectriques peut être transposé, terme à terme, pour des particules paramagnétiques en remplaçant la permittivité diélectrique ϵ par la perméabilité magnétique, μ et le champ électrique E par le champ magnétique H . Ces fluides contenant des particules de forte perméabilité sont appelés magnéto-rhéologiques (MR) et se structurent de la même façon en présence d'un champ que les F.E.R. Un exemple de structuration par un champ de 100 Oersted d'une suspension formée de sphères de polystyrène de diamètre moyen $0,7 \mu\text{m}$ et contenant des inclusions de magnétite est visible sur la figure 2 où les parties noires représentent des fibrilles constituées par les particules magnétiques et les parties claires le fluide suspendant. Cette structuration confère à la suspension les propriétés d'un solide : sous l'effet d'une contrainte tangentielle les fibres de particules se déforment élastiquement et il faut dépasser la contrainte seuil τ_s capable de briser ces fibres avant d'obtenir un écoulement stationnaire qui peut être assez bien représenté par une loi de Bingham :

$$\tau = \tau_d + \eta_p \gamma \quad (2)$$

La contrainte seuil τ_s dépend du champ appliqué et caractérise l'importance de l'effet électro- ou magnéto-rhéologique; la contrainte dynamique τ_d est liée à la dissipation visqueuse générée par le mouvement des particules sous l'effet des interactions électrostatiques. Cette possibilité de modifier de façon fondamentale le comportement rhéologique d'un fluide à l'aide d'un champ permet d'envisager de nombreuses applications, dans le domaine des transmissions, de l'hydraulique et de la robotique. Ces applications reposent le plus souvent sur des dispositifs de transmission de couple (fig. 3A), ou de vannes (fig. 3B) pilotables électroniquement. Des applications plus sophistiquées sont aussi envisageables comme des revêtements absorbant les ondes acoustiques [3], les joints tournants, le positionnement de pièces de mécanique par "collage" réversible etc...

Le développement de ces applications est d'abord tributaire de l'existence de fluides stables possédant une contrainte seuil élevée pour une puissance consommée aussi faible que possible.

Ensuite chaque application nécessite une bonne connaissance des lois de comportement du fluide (viscosité, modules élastiques, contraintes normales) en fonction du type d'écoulement et du champ appliqué. Dans cet article nous insisterons sur l'interprétation des comportements rhéologiques à partir des forces d'interaction interparticulaires (section 2). La comparaison avec l'expérience (section 3) nous montrera que cette approche "microscopique" est insuffisante pour rendre compte des résultats. La détermination de la structure mésoscopique fait l'objet de la section

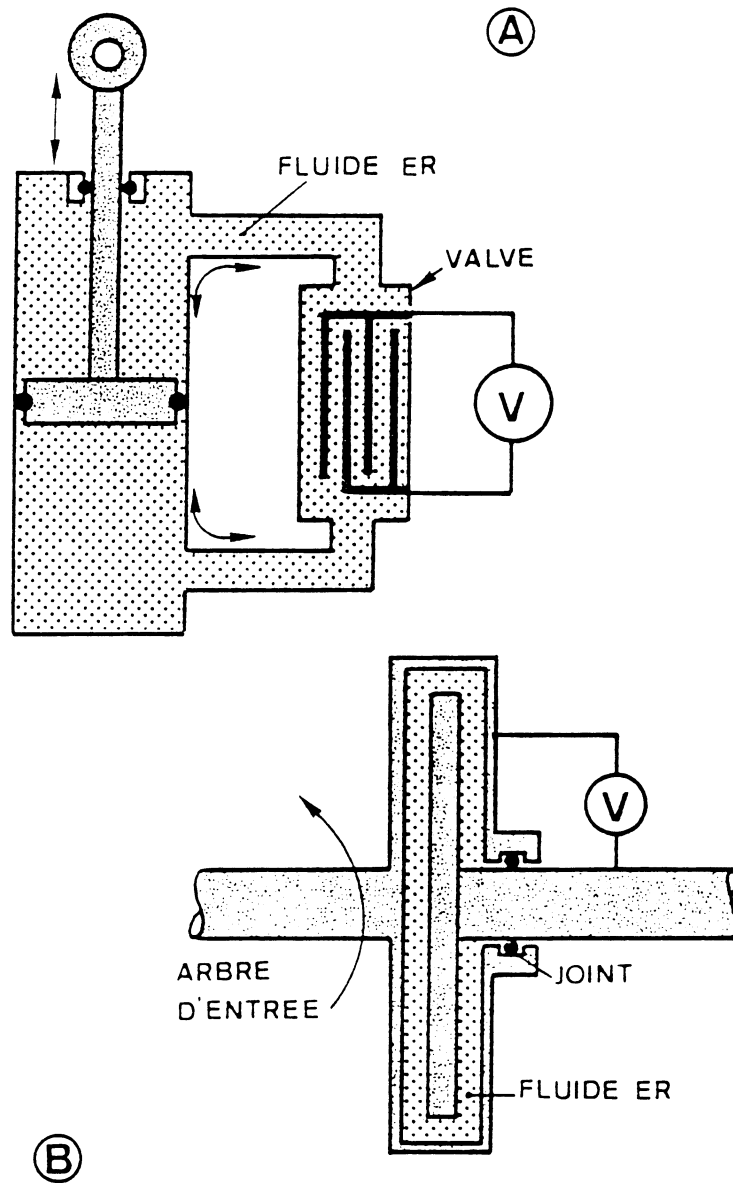


Figure 3 a : schéma de principe d'un embrayage à F.E.R.

Figure 3 b : schéma de principe d'un amortisseur commandé par une vanne contenant un F.E.R.

4, et la prise en compte de cette structure dans les modèles rhéologiques est discutée dans la dernière section

2 - LES FORCES D'INTERACTIONS ENTRE PARTICULES

Nous venons de voir dans l'introduction qu'il était possible d'expliquer l'effet E.R. ou M.R. par l'interaction entre moments dipolaires des particules polarisées par le champ. Cette approche suppose d'une part que la polarisation des particules soit "instantanément" à l'équilibre avec le champ appliqué, et d'autre part que les particules restent suffisamment éloignées pour qu'on puisse utiliser l'approximation dipolaire. Cette seconde approximation n'est jamais justifiée en pratique puisque sous l'effet du champ les particules migrent pour venir en quasi contact. Le calcul des forces électrostatiques entre deux sphères diélectriques en fonction de leur écartement a été récemment réalisé par Klingenberg et al [4] [5]; nous présentons ici les principaux résultats de cette étude en les appliquant au calcul de la contrainte seuil. Ces calculs sont restreints au cas de 2 sphères diélectriques non conductrices, nous verrons que la prise en considération de la conductivité peut modifier considérablement les forces d'interaction.

2.1. Interactions électrostatiques entre deux sphères

La force d'interaction entre deux particules sphériques de même rayon, a , et de permittivité ϵ_p dans un fluide de permittivité ϵ_f a été calculée numériquement par Klingenberg. Le résultat s'exprime sous la forme suivante:

$$\vec{F} = 12 \pi \epsilon_0 \epsilon_f a^2 \beta^2 E^2 \vec{f} \quad (3)$$

avec

$$\vec{f} = (a/r)^4 [(2f_{//}(r)\cos^2\theta - f_{\perp}(r)\sin^2\theta)\vec{e}_r + f_{\Gamma}(r) \sin 2\theta \vec{e}_{\theta}]$$

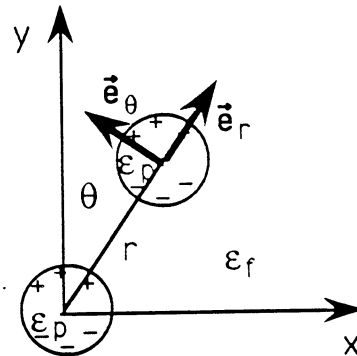


Figure 4 : Notation relative au calcul de la force interparticulaire dans un champ E.

Les notations correspondent à celles présentées sur la figure 4. Les fonctions $f_{//}(r)$, $f_{\perp}(r)$, $f_{\Gamma}(r)$ dépendent du rapport $\alpha = \epsilon_p/\epsilon_f$ des permittivités. Certaines de leurs valeurs sont tabulées dans les références [4] et [5].

Dans le cadre de l'approximation dipolaire, ces trois fonctions sont égales à l'unité quelque soit la distance et le rapport α des permittivités. Plus généralement ces fonctions restent finies quand les particules viennent en contact sauf lorsque le rapport α tend vers l'infini (particules conductrices). Dans ce dernier cas la fonction $f_{//}$ diverge comme l'inverse de la séparation entre les

deux particules. Pour des valeurs de α supérieures à 10 la résolution numérique proposée par Klingenberg n'est pas adaptée lorsque les particules sont très proches. Nous avons récemment développé une méthode permettant de calculer de façon précise la force d'origine électrostatique en présence de plusieurs particules et cela même pour des particules en contact et des valeurs élevées de α [5]. Connaissant les valeurs des différentes fonctions intervenant dans (3) on peut obtenir la force de rappel, F_x , en fonction de la séparation de 2 particules suivant l'axe x des vitesses. Si on fait l'hypothèse que toutes les particules appartiennent à des chaînes reliant les deux bords opposés de la cellule (cf. fig 5), la contrainte de cisaillement provenant du champ pourra s'écrire :

$$\tau = \frac{N_c}{S} F_x = \frac{\Phi}{\frac{2}{3} \pi a^2} F_x \quad (4)$$

Dans l'équation (4), Φ représente la fraction volumique de la phase solide. On a reporté sur la figure 6 la variation de la contrainte en fonction de la déformation γ pour différentes valeurs de α . On voit que pour les grandes valeurs de α la contrainte ne varie pas de façon linéaire avec la déformation, même aux très petites déformations. Ce comportement provient de l'accroissement de la force électrostatique dans le gap qui sépare deux particules. Le maximum de la courbe correspond à la valeur de la contrainte seuil τ_s au-delà de laquelle les chaînes sont brisées. L'évolution de la contrainte aux plus grandes déformations va devoir prendre en compte les cassures et les réformations périodiques des filaments de particules entre les deux plaques. La contrainte moyenne nécessaire pour maintenir une vitesse de déformation constante mais voisine de zéro peut être assimilée à la contrainte seuil dynamique τ_d intervenant dans la loi de Bingham (cf. Eq. (2)) [6]. La comparaison de ces prédictions avec les résultats expérimentaux fera l'objet du paragraphe suivant, mais on peut déjà noter que dans cette approche la contrainte seuil ne dépend pas de la fréquence du champ appliqué. C'est expérimentalement le cas pour les fluides magnéto-rhéologiques (les contraintes seuil théoriques reportées dans la figure 6 doivent alors être multipliées par le rapport des énergies magnéto-statiques et électrostatiques $\mu_0 H^2 / \epsilon_0 E^2$) mais de nombreux fluides E.R. voient leur contrainte seuil diminuer de façon considérable lorsque la fréquence du champ appliqué est supérieure à quelques dizaines d'Hertz.

2.2. Effet de la conductivité sur les forces d'interaction

En pratique les constituants d'un fluide électrorhéologique ont une conductivité différente de zéro - typiquement $\sigma \approx 10^{-8} - 10^{-10}$ S/m. Par conséquent la polarisation électronique qui répond "instantanément" au champ appliqué va continuer à évoluer lentement sous l'effet de la migration des charges à l'intérieur de la particule ou dans le fluide. Les temps caractéristiques qui interviennent sont de même nature que les temps de charge $T = RC = \epsilon/\sigma$ d'une capacité. La transition d'un régime capacitif à un régime conducteur est caractérisé par le temps de relaxation de Maxwell-Wagner [7].

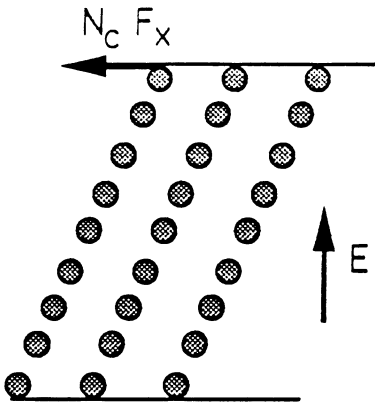


Figure 5 : Modèle de structuration où les agrégats sont assimilés à des chaînes de sphères.

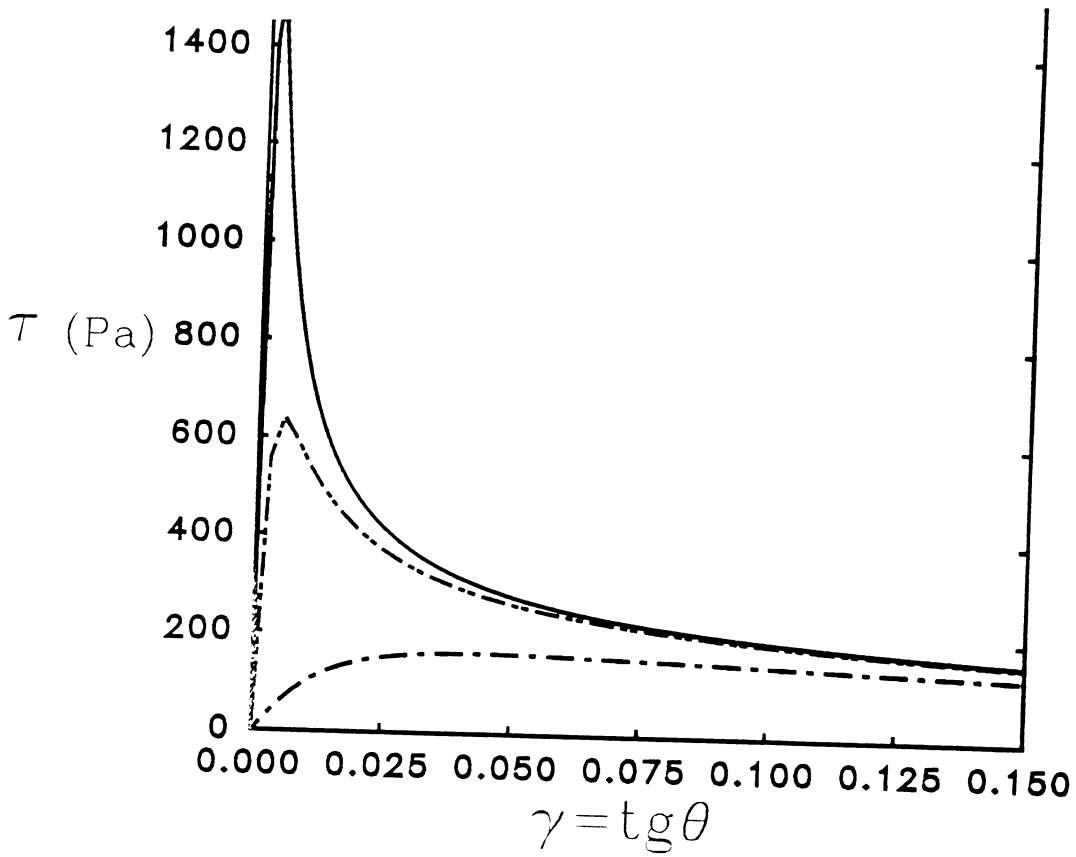


Figure 6 : Variation de la contrainte calculée à partir des équations (3) et (4) en fonction de la déformation $\gamma = \text{tg } \theta$ pour un champ $E = 20 \text{ KV/cm}$, $\epsilon_f = 3$ et une fraction volumique $\Phi = 30\%$

— $\alpha = 10^4$ - - - - $\alpha = 10^3$ - . - . $\alpha = 10^2$

$$T = \frac{\epsilon_0 [2 \epsilon_f + \epsilon_p - \Phi(\epsilon_p + \epsilon_f)]}{2 \sigma_f + \sigma_p - \Phi(\sigma_f + \sigma_p)} \quad (5)$$

Si on se place à faible fraction volumique ($\Phi \rightarrow 0$), on obtient par exemple pour $\epsilon_p = 300 \gg \epsilon_f$ et $\sigma_f = 10^{-8} \text{ S/m} \gg \sigma_p$ une fréquence critique $f_c = (2\pi T)^{-1} = 1 \text{ Hz}$. En pratique cette fréquence critique liée au temps d'établissement de la polarisation à l'interface particule fluide va pouvoir varier en fonction des permittivités et des conductivités respectives entre la fraction d'Hertz et plusieurs kilohertz. Dans de nombreux fluides électrorhéologiques la surface des particules est ionisée par l'ajout d'une faible quantité d'eau qui vient s'adsorber à la surface. La conductivité de la particule est alors dominée par une conductivité de surface correspondant à la migration des ions dans la double couche ionique entourant la particule. Les forces associées à ces processus de conduction et de polarisation ionique ou interfaciale sont d'une part difficiles à modéliser et d'autre part nécessitent une bonne connaissance des caractéristiques physico-chimiques du système (charge de surface - potentiel zeta - mobilité des ions autour de la surface). La mesure d'une contrainte seuil importante en présence d'une tension continue mais qui chute complètement en tension alternative lorsque la fréquence dépasse quelques Hertz est très souvent la signature d'une polarisation impliquant la migration d'ions à la surface des particules.

Signalons enfin comme dernière source de difficultés le fait que le champ dans le gap séparant deux particules peut être très supérieur au champ de claquage du fluide suspendant. En effet pour des particules très polarisables ($\alpha \gg 1$) le champ dans un gap d'épaisseur δ entre les particules aura comme ordre de grandeur : $E = E_0 (a/\delta)$ où E_0 est le champ externe (usuellement 20 à 40 KV/cm). La zone entre particules va donc s'ioniser et devenir conductrice d'où une diminution de la force effective entre les particules. Ce comportement peut se traduire par une force effective qui croît moins vite que le carré du champ [8][9].

3 - LOIS DE COMPORTEMENT DES F.E.R.

Les études rhéologiques entreprises sur les F.E.R. ont porté principalement dans trois directions :

- 1) La mesure de la contrainte seuil en fonction du champ appliqué ou de la fraction volumique
- 2) La loi de variation de la viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.
- 3) Les mesures de modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de la fréquence et de l'amplitude de déformation.

Nous nous contenterons de souligner ici les résultats qui nous semblent les mieux établis et les plus représentatifs dans ces domaines.

Les rhéogrammes les plus faciles à interpréter sont réalisés en configuration Couette cylindrique avec un entrefer étroit. L'axe du cylindre interne porte une cuvette remplie de mercure qui permet d'assurer le contact électrique sans frottement. Un rhéogramme typique obtenu dans

cette configuration sur un rhéomètre à contrainte imposée Carrimed est reporté sur la figure 7 . On observe un décrochement brutal pour une contrainte de 150 Pascal, puis un régime où la contrainte croît de façon linéaire avec le taux de cisaillement, avec une pente qui représente la viscosité plastique η_p du modèle de Bingham (Eq. 2). Cette viscosité est très voisine de celle que l'on obtient en champ nul ($\eta_0 = 13 \text{ Pa.s}$). La courbe de descente présente un hystérésis important pour des taux de cisaillement inférieurs à 10s^{-1} . La courbe de décharge peut s'assimiler à une loi de Bingham avec une contrainte seuil dynamique ($\tau_d = 100 \text{ Pa}$) très inférieure à la contrainte seuil statique . Il faut également noter que l'interprétation de τ_s comme la contrainte nécessaire pour briser les chaînes de particules est confortée par l'observation d'une chute brutale du courant traversant la cellule pour $\tau > \tau_s$ [10]. L'interprétation du plateau peut s'appuyer sur l'hypothèse d'une dégradation progressive de la zone solide [11] ou sur la dynamique de rupture des chaînes[10]. Ce dernier modèle a le mérite de donner une explication du comportement thixotropique et est développé dans une communication de cet ouvrage . Si l'on conserve le modèle de Bingham on peut définir une viscosité effective de la suspension par $\tau = \eta_{\text{eff}} \dot{\gamma}$, et écrire à l'aide des équations (2) à(4) :

$$\eta_{\text{eff}}/\eta_p = 1 + g(\phi, E_0) / M_n \quad (5)$$

Le nombre sans dimension $M_n = \eta_p \dot{\gamma} / (2 \epsilon_0 \epsilon_f \beta^2 E_0^2)$ représente le rapport de la force visqueuse à la force électrique. La fonction $g(\phi, E_0)$ décrit le comportement de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique et éventuellement du champ, si la dépendance en E_0^2 n'est pas satisfaite. Une variation de la contrainte seuil en E_0^2 est généralement observée [11] [12] mais, pour les raisons invoquées dans la section précédente, certains fluides présentent une variation linéaire en E_0 [13] ou intermédiaire. Par ailleurs on observe un accroissement de la contrainte seuil avec la fraction volumique : $\tau_s \propto \phi^a$ avec l'exposant a pouvant aller de $2/3$ [13] à $1,5$ [11]. Il faut noter que la croissance de la contrainte seuil avec la fraction volumique n'est linéaire, comme le laisse supposer la relation (4), que dans la mesure où les forces interparticulaires ne dépendent pas de la fraction volumique. En fait dans une approche de type champ moyen, cette force dépend de la différence entre la permittivité moyenne de la suspension (et non du fluide suspendant) et celle de la particule. Par conséquent la force interparticulaire devrait diminuer quand la fraction volumique augmente; d'où une saturation possible de la contrainte seuil avec la fraction volumique. C'est ce que nous avons observé sur un fluide magnétorhéologique [14] pour lequel on trouve une contrainte seuil maximum pour une fraction volumique de 20%; par ailleurs, la dépendance en fonction du carré du champ était satisfaite pour toutes les concentrations. Les comportements plus difficiles à modéliser exhibés par les F.E.R. proviennent vraisemblablement du rôle complexe joué par la conductivité et la polarisation interfaciale de ces fluides (sans parler de leurs caractéristiques physico-chimiques souvent mal connues).

Les mesures de modules viscoélastiques font aussi apparaître des comportements différents

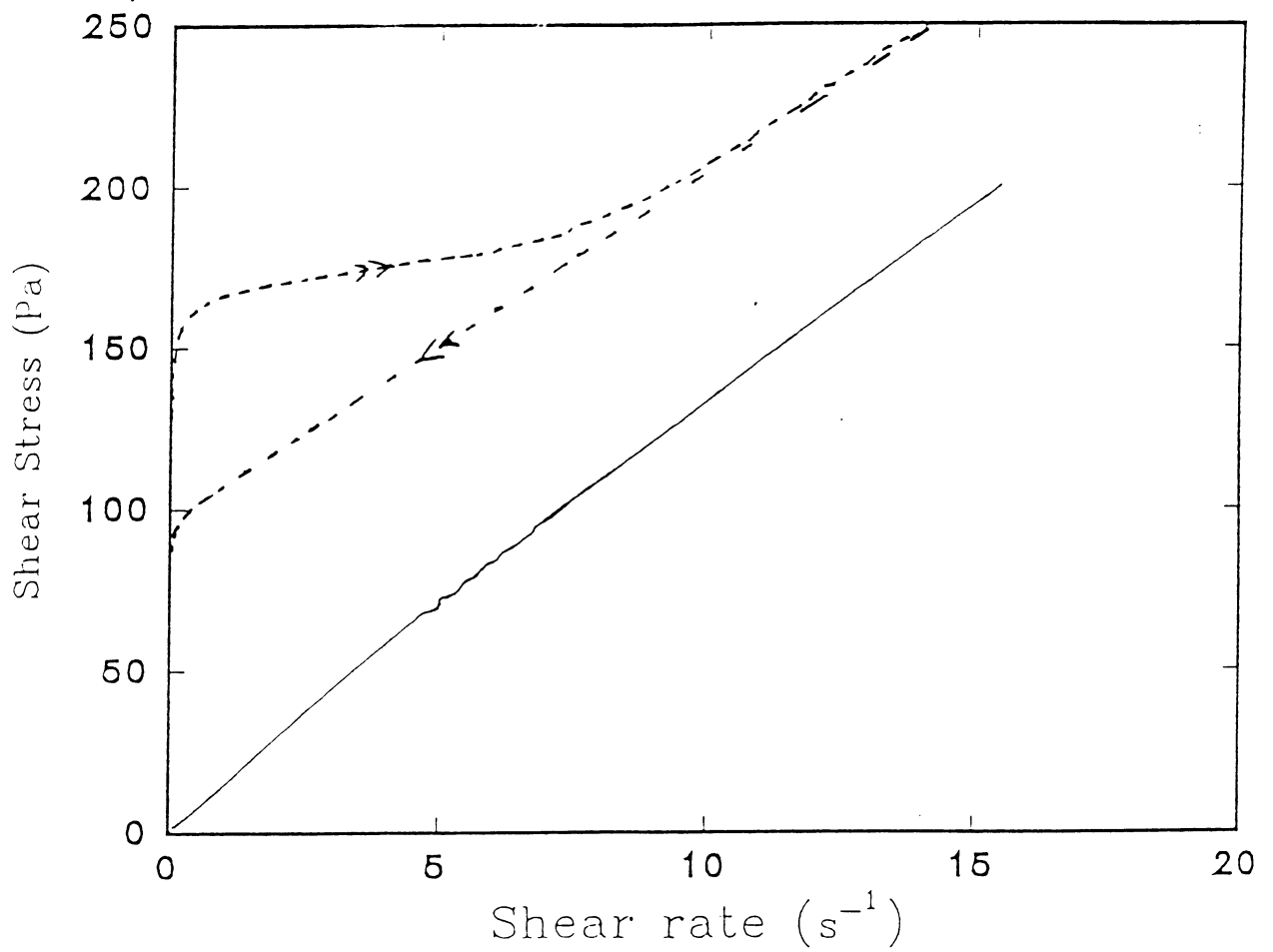


Figure 7 : Rhéogramme d'un F.E.R.; $E = 20 \text{ KV/cm}$

--- >> - courbe de charge

--- << - courbe de décharge

———— rhéogramme en l'absence de champ

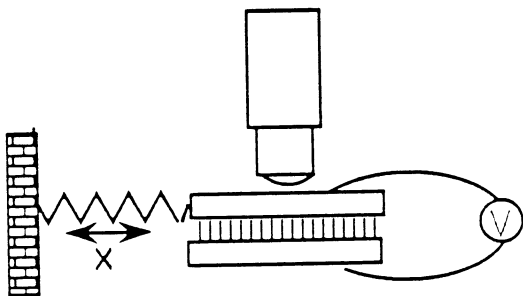


Figure 8 : Observation de la structuration d'un F.E.R. en écoulement alternatif

d'un fluide à l'autre:

Pour des petites déformations $\tan \theta \approx \theta$, (cf. fig. 4) et dans l'approximation dipolaire le module élastique donné par les équations (1) - (4) s'écrit :

$$G = \frac{3 \varepsilon_0 \varepsilon_f \beta^2 E^2 \Phi}{4 (1 + 2\theta)} [4 - 3 \theta^2] \quad (7)$$

Cette relation prédit un module élastique constant pour les faibles déformations. C'est ce qui est observé par T.C Jordan et al [15] sur un fluide commercial ERX-O2 fourni par Lord Corporation; néanmoins l'amplitude prédite par (7) est environ vingt fois plus faible que la valeur expérimentale. Ce désaccord considérable provient vraisemblablement de l'approximation dipolaire utilisée dans (7). Une prise en compte des interactions exactes par l'intermédiaire des fonctions $f_{//}$, f_{\perp} , f_{Γ} prédit le bon ordre de grandeur. Pour des déformations supérieures à quelques pour cent le module G diminue [16] et les composantes G' et G'' du module deviennent du même ordre de grandeur.

Par contre, pour des particules de forte permittivité la force d'interaction passe par un maximum pour de très petites séparations puis décroît fortement quand la distance entre particules augmente ; dans ce cas le module décroît avec la déformation même pour de très faibles déformations . C'est ce que nous avons observé sur une suspension de silice hydratée[17]. A des déformations proches de la rupture ($\gamma = 0.05$) les deux modules sont pratiquement indépendants de la fréquence, alors qu'à plus petite déformation le comportement des modules G' et G'' est compatible avec un modèle de relaxation de Maxwell [18].

Certaines différences observées entre le comportement rhéologique expérimental et les prédictions de modèles d'interactions entre particules localisées dans des chaînes pourraient s'expliquer par l'inadaptation de ce modèle de chaînes (cf. fig. 6) à décrire la structure réelle d'un F.E.R. Conrad et al[19] introduisent un paramètre de structure A_S qui représente le rapport de la contrainte seuil expérimentale à la contrainte seuil théorique basée sur un modèle de chaîne. Ils obtiennent à partir de l'expérience $A_S = 92 (\Phi - 0,06)$. Ces valeurs de A_S très supérieures à l'unité pour les concentrations usuelles seraient reliées à l'existence de colonnes de particules au lieu de chaînes isolées. Pour vérifier ce type d'explication, il faut tout d'abord pouvoir observer la structure formée par l'application du champ.

4. ORGANISATION MESOSCOPIQUE DE LA SUSPENSION

La structuration d'un fluide E.R. en présence d'un champ a fait l'objet de plusieurs travaux récents dont on peut tirer les conclusions suivantes :

1) La phase solide qui s'agrège de façon transitoire par application du champ est formée d'agrégats allongés dans la direction du champ. Si on assimile ces agrégats à des ellipsoïdes de révolution de petit axe b et de grand axe L , on peut prédire que b croît moins vite que linéairement avec l'épaisseur L de la cellule contenant le fluide. La variation de b avec L est obtenue par une minimisation de l'énergie libre due à la présence du champ. Cette énergie libre inclut une énergie de volume qui est d'autant plus grande que l'ellipsoïde est allongé (le champ interne augmente) et deux autres énergies : l'énergie de surface et l'énergie répulsive entre agrégats qui, au contraire, favorisent la formation d'agrégats épais et peu nombreux. On obtient ainsi une loi de variation de la taille typique, b , d'un agrégat relativement à sa longueur L qui est bien vérifiée par l'expérience aussi bien sur les fluides magnétorhéologiques qu'électrorhéologiques[20],[21]. La visualisation de la structure et la détermination de b est réalisée en observant, avec un microscope équipé d'une analyse d'images, le fluide placé entre deux lames de verre recouvert d'une couche conductrice semi transparente.

2) Lorsque les particules sont des sphères monodisperses de rayon a , la structure interne de ces agrégats est formée de chaînes de sphères alignées dans la direction du champ et disposées sur un réseau carré de côté $\sqrt{6}a$, de sorte qu'une chaîne intermédiaire décalée de a dans la direction du champ puisse s'insérer entre ces quatre chaînes. Cette configuration dite bct (body centered tetragonal) possède l'énergie électrostatique la plus basse [22] et cette structure a pu expérimentalement être observée par une méthode de diffraction optique d'un rayon laser focalisé sur un agrégat [23].

Si la structure d'équilibre commence à être bien comprise, il n'en est pas de même pour celle obtenue en présence d'un écoulement. L'observation et l'interprétation de la structuration d'un F.E.R. sous écoulement n'en sont qu'à leur début ; on peut néanmoins faire état de quelques résultats obtenus en écoulement alternatif. Dans cette expérience le fluide est placé entre deux disques dont l'un, solidaire d'un vibreur, se déplace dans le plan horizontal parallèlement au disque inférieure qui est fixé sur une platine micrométrique de façon à régler l'espace entre les deux disques. Le champ est perpendiculaire au plan des disques et on observe avec un microscope les structures formées en fonction de l'amplitude de la déformation (cf fig 8).

Sur la photo 9 A on voit le fluide structuré par le champ avant d'avoir imposé un cisaillement. Sur la photo 9B le même échantillon a été soumis à une déformation sinusoïdale de fréquence $\nu = 60\text{Hz}$ et d'amplitude $\gamma = 0.1$. On voit la formation de feuillets qui sont alignés perpendiculairement aux lignes de vitesse. Par stroboscopie nous avons suivi au ralenti le mouvement des agrégats et nous avons ainsi pu vérifier l'absence de glissement aux parois. Cette vérification nous autorise à penser que, en général, il n'y a pas de problèmes de glissement aux parois pour les fluides électrorhéologiques. Néanmoins le processus d'adhérence des particules sur la paroi n'est pas connu et mériterait d'être clarifié (effet de pointe lié à la rugosité résiduelle du dépôt conducteur, réactions électrochimiques, adhésion réversible ou irréversible). Pour des amplitudes de déformation plus grandes : $\gamma = 1$ la structure change totalement (cf. fig. 9C)



Figure 9a : Structuration d'un F.E.R.



9b : Structuration en présence d'un cisaillement alternatif d'amplitude $\gamma = x/L = 0,1$



9c : Cisaillement alternatif d'amplitude $\gamma = 1$

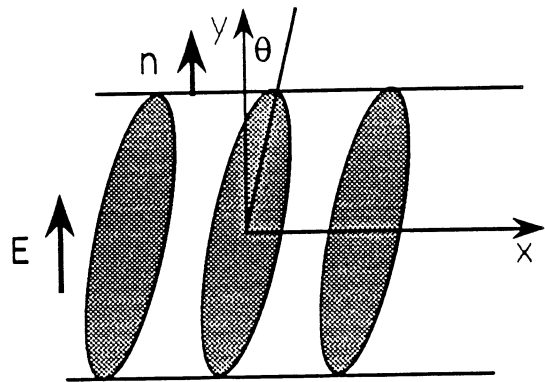


Figure 10 : Modélisation de la structure par des agrégats ellipsoïdaux

puisqu'on observe maintenant des bandes de particules alignées dans la direction de l'écoulement. L'interprétation de ces changements structuraux doit faire appel à des théories[24],[25] couplant les équations de conservation de la fraction volumique de particules $\Phi(r,t)$ et de l'impulsion à la force thermodynamique dérivée de l'énergie libre du système(elle même fonction de $\Phi(r,t)$ et du champ appliqué). A notre connaissance aucune tentative n'a pour le moment été faite dans ce sens pour prédire la structure obtenue en présence d'un champ et d'un écoulement.

5 - INTRODUCTION DE PARAMETRES STRUCTURAUX DANS LA DESCRIPTION DES COMPORTEMENTS RHEOLOGIQUES

Les tentatives d'interprétation des lois de comportement rhéologique des F.É.R. en termes de structuration de la phase solide s'appuient sur des modèles où on fait intervenir la forme des agrégats et leur longueur dans le calcul de la contrainte hydrodynamique et électrostatique.

Dans cette approche on calculera la contrainte seuil à partir du couple d'origine électrique agissant sur chaque agrégat. Ce couple est obtenu en prenant la dérivée de l'énergie électrostatique par rapport à l'angle θ d'inclinaison des agrégats relativement à la direction du champ (fig. 10).

L'énergie du système est donnée par $W = - (N_a/2)M_a \cdot E_0$ avec N_a le nombre d'agrégats et M_a le moment dipolaire de chaque agrégat donné par [26]:

$$M_a = \alpha \cdot (E_0 - 4\pi \frac{N_a}{V} M_a \cdot nn)$$

Le tenseur de polarisabilité diélectrique d'un ellipsoïde α , dépend de l'angle θ (cf fig 10) du rapport des petits et grands axes de l'ellipsoïde et des permittivités diélectriques de l'agrégat et du fluide suspendant. Le terme en facteur de α représente le champ local sur l'agrégat. Nous avons testé ce modèle sur un fluide magnétorhéologique pour lequel toutes les caractéristiques structurales et magnétiques sont connues. La contrainte seuil théorique ainsi obtenue est plus grande que celle prédite par un modèle de structure en chaîne, ce qui conforterait l'analyse faite par Conrad et al[19] suivant laquelle la formation d'agrégats "épais" augmente la contrainte seuil. Néanmoins l'application de ce modèle aux suspensions magnétiques que nous avons étudiées prédit une contrainte seuil environ quatre fois plus grande que celle que nous avons obtenu expérimentalement[26]. Il faudrait pour expliquer cette différence introduire des effets de glissement interne de type plan sur plan qui pourrait conduire à la rupture d'un agrégat avec une force beaucoup plus faible que celle impliquant la rotation d'ensemble de l'agrégat. Là encore d'autres expériences sur des systèmes modèles sont nécessaires avant de pouvoir déterminer le mode de rupture des agrégats et l'influence de leur forme et de leur structure interne sur la contrainte seuil

Pour des contraintes supérieures à la contrainte seuil, on peut calculer la taille moyenne d'un agrégat pour un taux de cisaillement donné en égalant la contrainte d'origine hydrodynamique à la

force d'origine électrostatique. Pour un agrégat constitué d'une simple chaîne de sphères la force hydrodynamique F^h tendant à séparer les deux particules situées au centre de la chaîne est proportionnelle au taux de cisaillement et au carré de la longueur de la chaîne [27] : $F_y^h \propto \gamma l^2$. Comme la force électrostatique maximum entre deux particules ne dépend pas de la longueur de la chaîne on aura une longueur l déterminée par $F^h = F_m^{el}$ soit, si la force interparticulaire dépend du carré du champ : $l \propto E/\sqrt{\gamma}$. La longueur des agrégats doit donc décroître comme l'inverse de la racine du taux de cisaillement. Comme la contrainte d'origine hydrodynamique τ^H sur une tige immobile et perpendiculaire aux lignes de vitesse croît comme le cube de sa longueur, on obtiendrait pour N_1 chaînes de longueur l : $\tau^h \propto (N_1 / V) \gamma l^3$, soit, avec $(N_1 / S) = (3 \phi / 2\pi a^2) (L/l)$ (L est l'épaisseur totale de l'échantillon et $V = S \cdot l$ son volume), $\tau^H \propto \gamma l^2 \propto F_m^{el}$. Il s'ensuit que, pour une distribution de tailles d'agrégats en équilibre avec le taux de cisaillement, la contrainte hydrodynamique liée à la structuration ne dépend pas du taux de cisaillement. Comme τ^H est nulle quand $\gamma \rightarrow 0$, on en déduit que la viscosité d'origine hydrodynamique - associée à la dissipation par les gradients de vitesse locaux autour des particules - reste voisine de celle d'une suspension non structurée. Cet argument peut expliquer le succès de la loi de Bingham pour les rhéogrammes d'équilibre des F.E.R.

Le calcul de la contrainte seuil dynamique τ_d fait intervenir la valeur moyenne de la dissipation $\langle F^{el} \cdot U^{el} \rangle$ où U^{el} représente la vitesse des N particules sous l'effet des N forces électrostatiques F^{el} . Pour $\gamma \rightarrow 0$ on peut montrer que dans un modèle de chaînes séparées d'une distance d , τ_d est la valeur moyenne de $F^{el}(x)$ entre zéro et $d/2$ [26]. La transposition au modèle d'agrégats ellipsoïdaux est immédiate mais, comme pour la contrainte seuil statique il faudrait inclure dans $F^{el}(x)$ l'effet de fracturation interne à l'agrégat.

CONCLUSION

Comme nous venons de le voir brièvement l'étude des F.E.R. ou des F.M.R. est reliée à des nombreux domaines de la physique : transition de phase, propriétés électrique ou magnétiques de matériaux diphasiques, processus de rupture d'agrégats, physico-chimie des colloïdes, phénomènes de surface etc... La richesse des phénomènes entrant en jeu est aussi responsable de la complexité de ces fluides. Il apparaît clairement que des avancées dans la compréhension et la prédiction des comportements rhéologiques nécessite l'utilisation de fluides modèles pour lesquels la forme et la taille des particules de même que leur état de surface soient bien caractérisés. Un fluide constitué de particules sphériques, monodisperses de densité adaptée à celle du fluide suspendant et dépourvues d'ionisation de surface dans un liquide fortement diélectrique et très peu conducteur pourrait constituer un cas idéal. On aurait alors un fluide formé de trous diélectriques tout à fait analogue aux fluides magnétiques composés de sphères de polystyrène dans un ferrofluide aqueux[29] qui peuvent servir de fluides modèles en magnétorhéologie

Outre le choix de fluides modèles, il apparaît aussi indispensable d'effectuer sur le même fluide des mesures complémentaires de permittivité diélectrique, de structuration, de contrainte seuil et de module élastique de façon à pouvoir comparer les corrélations attendues entre ces quantités avec les résultats expérimentaux. Enfin les lois de comportement rhéologiques demandent à être interprétées en fonction des changements de structure du fluide. A cet effet des mesures de rhéo-optique, où la structuration peut être observée au microscope durant les courbes de charge et de décharge de la contrainte, permettraient d'étayer les hypothèses relatives au comportement thixotropique de ces suspensions.

REFERENCES

- [1] H. Block, J.P. Kelly, J. Phys. D, Appl. Phys. (1988) 21, 1661
- [2] T.C. Jordan, M.T. Shaw, IEEE Trans. Elec. Ins. (1989) 24, 849-878
- [3] D.K. Bhadra, W.B. Thompson, "Electrorheological Fluids", p.477-493, édité par R. Tao; World Scientific, 1992.
- [4] D.J. Klingenberg, PhD Thesis, University of Illinois, 1990
- [5] H. Clercx, G. Bossis, Phys. Rev. A, soumis
- [6] R.T. Bonnecaze, PhD Thesis, Dept. Chem. Eng. California, Inst. of Technology, Pasadene (1991)
- [7] J.B. Hasted, Aqueous Dielectrics (Chapman & Hall, London 1989)
- [8] J.N. Foulc, N. Felici, P. Atten, C.R. Acad. Sci. Paris, 1992 (sous presse)
- [9] L.C. Davis, J. Appl. Phys. (1992) 72, 1334
- [10] E. Lemaire, G.F. Bossis, Y. Grasselli, Langmuir, 1992, sous presse
- [11] D.J. Klingenberg, C.F. Zukoski, Langmuir (1990) 6, 15-24
- [12] D.L. Klass, T.W. Martinek, J. Appl. Phys. (1967), 38, 67-80
- [13] A.F. Spreiher, J.D. Carlson, H. Conrad, Material Science and Engineering (1987), 95, 187
- [14] E. Lemaire, G. Bossis, J. Phys. D (1991) 24, 1473
- [15] T.C. Jordan, M.T. Shaw, T.C.B. McLeish, J. Rheol. (1992) 36, 441
- [16] W.S. Yen, P.J. Achorn, J. Rheol. (1991) 35, 1375
- [17] G. Bossis, E. Lemaire, J. Persello, L. Petit, Prog. Coll. Polym. Sci. (1992) sous presse
- [18] Y. Otsubo, M. Sekine, S. Katayama, J. of Rheology (1992) 36, 479
- [19] H. Conrad, Y. Chen, A.F. Sprecher, "Electrorheological fluids", p. 195-218, édité par R. Tao, World Scientific, 1992
- [20] E. Lemaire, Y. Grasselli, G. Bossis, J. Phys. II (1992) 2, 359
- [21] Y. Grasselli, G. Bossis, E. Lemaire, J. Phys. II, soumis
- [22] R. Tao, J.M. Sun, Phys. Rev. Lett. (1991) 67, 398

- [23] T. Chen, R.N. Zitter, R. Tao, Phys. Rev. Lett. (1992), 68, 2555
- [24] C.M. Marques, M.E. Cates, J. Phys. France (1990) 51, 1733
- [25] S; Hesse; W. Loose, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (1990) 94, 216
- [26] E. Lemaire, G. Bossis, Y. Grasselli, Proceeding de la 7ème Conférence sur les fluides magnétiques, Paris Juillet 1992, à paraître.
- [27] G. Bossis, A. Meunier, J.F. Brady, J. Chem. Phys (1991) 94, 5064
- [28] R.T. Bonnecaze; J.F. Brady, J. Rheol. (1992) 36, 73
- [29] A.T. Shyeltorp, G. Helgesen, Physica A (1991) 176, 37-53

CONCEPTION D'UN RHEOMETRE POUR BETONS FLUIDES

F. DE LARRARD, J.C. SZITKAR, C. HU

Laboratoire Central des Ponts de Chaussées
58, Bd. Lefebvre - 75732 PARIS Cédex 15

INTRODUCTION

Le matériau béton, en tant que composite fait de granulats inclus dans une matrice de silicate de chaux hydratés, était connu et utilisé par les Romains. Cependant, le secret de fabrication des liants hydrauliques n'a été retrouvé qu'au siècle dernier. On peut donc dire que la technologie du béton date d'environ 100 ans. Sur le plan rhéologique, les bétons de la belle époque étaient des matériaux très secs que l'on damait dans des coffrages, et le savoir-faire de l'ouvrier suffisait à doser l'eau afin d'obtenir un bon compactage. Or, par un processus continu de renchérissement du coût de la main d'oeuvre par rapport à celui des matériaux, on a évolué vers des matériaux se rapprochant plus de la suspension concentrée que de l'empilement granulaire, car les premiers se mettent, en général, plus facilement en oeuvre que les seconds. Aujourd'hui, et suivant les applications industrielles, on utilise des matériaux couvrant toute la gamme des consistances, depuis le type "terre humide" - par exemple, les bétons dits *de démoulage immédiat* servant à la fabrication des parpaings - jusqu'au type "boue liquide" (certains bétons de bâtiment, bétons injectés etc.).

Ainsi, vu la diversité des bétons d'aujourd'hui, il est particulièrement important d'en caractériser les propriétés d'ouvrabilité, afin d'obtenir une bonne adéquation matériau/méthodes de mise en oeuvre.

PROPRIÉTÉS D'ÉCOULEMENT DU BÉTON FRAIS ET MÉTHODES DE MESURE

Par rapport aux différentes suspensions, objets classiques d'étude en Rhéologie, la caractéristique la plus marquante du béton est sans doute sa *grande étendue granulaire* : gros grains de diamètre compris entre 10 et 100 mm, petits grains inférieurs au micromètre (du moins si on s'intéresse aux particules primaires).

C'est de loin la partie fine du spectre (dénommée *pâte de ciment*) qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études rhéologiques [1]. Les pâtes de ciment sont des suspensions relativement diluées, dont les plus gros grains avoisinent les 100 micromètres, et qui peuvent donc être testées avec des appareils classiques, tels que les viscosimètres à cylindres coaxiaux.

Si on fait abstraction du comportement évolutif des pâtes de ciment, liées à l'activité chimique précoce du ciment en présence d'eau, ces matériaux se caractérisent par un comportement grossièrement binghamien, et plus précisément rhéoépaississant ou rhéofluidifiant suivant que la concentration en ciment est forte ou faible [2]. Le seuil de cisaillement est lié à l'existence d'une floculation entre particules, sur laquelle on peut agir soit par adjonction de surfactants (adjuvants *plastifiants* ou *superplastifiants*), soit par application d'une vibration de fréquence relativement élevée (typiquement de l'ordre de 50 Hz). Les pâtes de ciment présentent en outre une certaine thixotropie, et leur structure est souvent modifiée par le phénomène de ressuage [2]. Cependant, on peut dire que le comportement des pâtes de ciment présente un degré de complexité habituel en rhéologie, et n'est donc pas trop rétif à une description scientifique.

Il n'en va pas de même du béton, pour au moins deux types de raisons.

Instabilité intrinsèque du matériau en cours d'écoulement

Le processus de fabrication du béton (malaxage des constituants) conduit à l'incorporation d'un certain volume d'air dans le mélange, que l'on peut donc qualifier de *triphásique*. En sortie de malaxeur, un béton de consistance dite "ferme" peut facilement présenter un foisonnement de l'ordre de 10% en volume. Cette porosité sera ramenée, dans le béton en place, à une valeur comprise entre 1 et 3%. Le matériau final - toute modification d'ordre chimique mise à part - diffère donc du matériau initial. De même, un béton classique de consistance "fluide" aura, dans le même temps, tendance à présenter une séparation systématique de ses constituants, sous l'effet de la pesanteur et de la vibration (*ségrégation*). Dans ce dernier cas, on met en place au moins deux matériaux différents à partir d'un mélange initial unique.

Ainsi, il faut, pour décrire le comportement rhéologique du béton frais, s'assurer que la teneur en air en cours d'écoulement n'évolue pas trop, et que l'échantillon reste suffisamment homogène.

Effets d'encombrement liés à la taille limitée de la pièce en béton (*effet de paroi*)

Il faut ici se référer à la parenté entre le béton frais et les mélanges granulaires secs. Un empilement de particules de diamètre d dans un cylindre de diamètre ϕ est d'autant plus lâche que le rapport ϕ/d est petit [3, 4]. On peut voir au tableau 1 quelques mesures récentes illustrant ce phénomène.

d	ϕ 40		ϕ 80		ϕ 160	
	ϕ/d	c	ϕ/d	c	ϕ/d	c
2	20	0,6194	40	0,6155	80	0,6135
4	10	0,6126	20	0,6189	40	0,6196
8	5	0,6119	10	0,6263	20	0,6291

Tableau 1 : compacité de mélanges homométriques de granulats roulés compactés et vibrés dans un cylindre de hauteur 32 cm (essais LRPC de Blois, 1990).

A même quantité d'eau, un volume de béton confiné dans un petit récipient se comportera donc comme un volume pris en pleine masse de concentration solide supérieure. Ainsi, un échantillon de béton frais, pour permettre une caractérisation représentative, devra avoir sa plus petite dimension suffisamment grande devant le plus gros grain du mélange (un rapport l/d de 5 semble, d'après le tableau précédent, acceptable).

Après prise en compte de ces deux grands types de difficulté, inhérents à la rhéologie du béton, on peut tenter de proposer un type de modélisation du comportement. Tattersall [5] a montré qu'un comportement binghamien n'était pas en

contradiction avec les indications du Two-point workability test apparatus. Cet essai consiste à mesurer la relation entre le couple exercé sur une hélice d'axe vertical en rotation dans un récipient cylindrique de béton frais (d'axe identique), et sa vitesse angulaire. Admettant que l'écoulement du matériau est laminaire, et que le seuil de cisaillement est dépassé dans tout le récipient (absence d'écoulement en masse), on peut montrer que la relation entre le couple Γ et la vitesse Ω est de la forme :

$$\Gamma = g + \Omega h,$$

où g et h sont des constantes caractéristiques du matériau, respectivement analogues au seuil de cisaillement et à la viscosité plastique. La relation directe avec les paramètres de Bingham ne peut cependant être établie, à cause des problèmes déjà mentionnés, inhérents à la rhéologie du béton, ainsi qu'à la méconnaissance du champ de contrainte et de vitesses de déformation en cours d'essai. Le seul progrès, par rapport aux essais empiriques classiques tels que le cône d'Abrams (voir figure 1), est de fournir deux grandeurs au lieu d'une pour qualifier le comportement rhéologique du béton. On est par contre dans l'impossibilité de fournir au numéricien une loi de comportement fidèle lui permettant de simuler l'écoulement d'un béton donné dans une structure [6].



Figure 1 : l'essai au cône d'Abrams est le plus couramment pratiqué sur les chantiers.

Plus récemment, Wallevik et Gjørsv [7] ont proposé un viscosimètre à cylindres coaxiaux pour béton et mortier, dont les indications (relation couple/vitesse) sont interprétées de la même manière que l'essai de Tattersall. En calculant analytiquement le champ de déformation dans l'appareil, on peut tenter de remonter aux constantes de Bingham du matériau [8]. L'appareil présente cependant des limitations liées à une distance insuffisante entre les cylindres (effet de paroi), à la probabilité importante d'apparition d'écoulement en masse dans le récipient ("plug flow") et à son encombrement (impossibilité d'utilisation sur chantier).

LES BESOINS DE L'INGÉNIEUR CAHIER DES CHARGES D'UN RHÉOMETRE A BÉTONS FLUIDES

D'après l'étude bibliographique présentée précédemment, on voit donc qu'il existe une gamme de bétons (suffisamment fluides, mais non trop "ségrégeants") dont on peut espérer reconnaître en termes scientifiques le comportement rhéologique. Les applications d'une telle caractérisation seraient multiples, et pourraient concerner l'estimation des grandeurs suivantes :

- l'énergie de malaxage;
- la *pompabilité* du béton, et les débits à attendre en fonction des installations de pompage et des pressions de travail;
- la vitesse d'écoulement du matériau sous l'effet de la gravité (lors des vidanges de malaxeur et des bennes de transport, et lors du coulage);

- la vitesse d'écoulement sous l'effet combiné de la gravité et de la vibration;
- la durée à compter de la fabrication pendant laquelle le béton pourra être mis en oeuvre;
- la pente maximale des surfaces libres en béton frais au-delà de laquelle des problèmes de stabilité apparaîtront;
- la qualité du parement du béton après décoffrage, liée à la remontée des bulles d'air dans le matériau frais; etc..

Cahier des charges

1) L'essai devant pouvoir être pratiqué sur chantier, il importe donc de réduire le plus possible la taille de l'échantillon de béton testé, tout en minimisant les effets de paroi. La dimension minimale de l'échantillon, si on se base sur une taille de granulat de 20 mm, serait ainsi de 10 cm.

2) Le cisaillement du béton doit pouvoir être effectué en régime permanent (de façon à éliminer l'influence de la thixotropie), et, de préférence, en *vitesse de déformation imposée* (afin d'éviter les écoulements en masse). La simulation des opérations de coulage et de pompage implique une plage de vitesse de déformation comprise entre 2 et 40 s⁻¹.

3) Le contrôle du volume de l'échantillon en cours d'essai doit être possible, afin de vérifier que la teneur en air occlus reste dans une plage raisonnable, et que la tentative de caractérisation rhéologique a bien un sens. De plus, il n'est pas exclu que certains bétons présentent un comportement dilatant.

4) Une vibration mécanique d'accélération moyenne 4 g doit pouvoir être appliquée de façon assez uniforme sur l'échantillon, sans interférer avec les mesures de contrainte et de vitesse de déformation.

5) L'essai doit permettre de soumettre l'échantillon à une histoire quelconque de déformations, avec ou sans vibration.

6) Enfin, pour des raisons pratiques évidentes, l'appareil doit être robuste et pas trop lourd (portable par une seule personne).

RÉPONSE AU CAHIER DES CHARGES [9]

La contrainte 2) laisse, en pratique, le choix entre un cisaillement cylindre/cylindre (viscosimètre à cylindres coaxiaux) ou plan/plan. La première solution ayant montré ses limitations dans le cas du béton, il reste à examiner la deuxième. Une solution mécaniquement simple est de choisir un mouvement de rotation mutuelle de deux plans parallèles, autour d'un axe perpendiculaire, et de clore le volume par une surface correspondant aux trajectoires des particules (i.e. deux cylindres de révolution d'axe confondu avec celui de la rotation). De par la géométrie de l'échantillon (cylindre de révolution sollicité en torsion), le champ de vitesse de déformation est alors imposé. En choisissant l'axe vertical, on détermine l'orientation des plans de cisaillement dans le béton frais (plans horizontaux), lesquels permettent de contrecarrer, au moins partiellement, les effets de la sédimentation gravitaire. On aboutit ainsi au prototype du *rhéomètre LCPC* (voir figure 2).

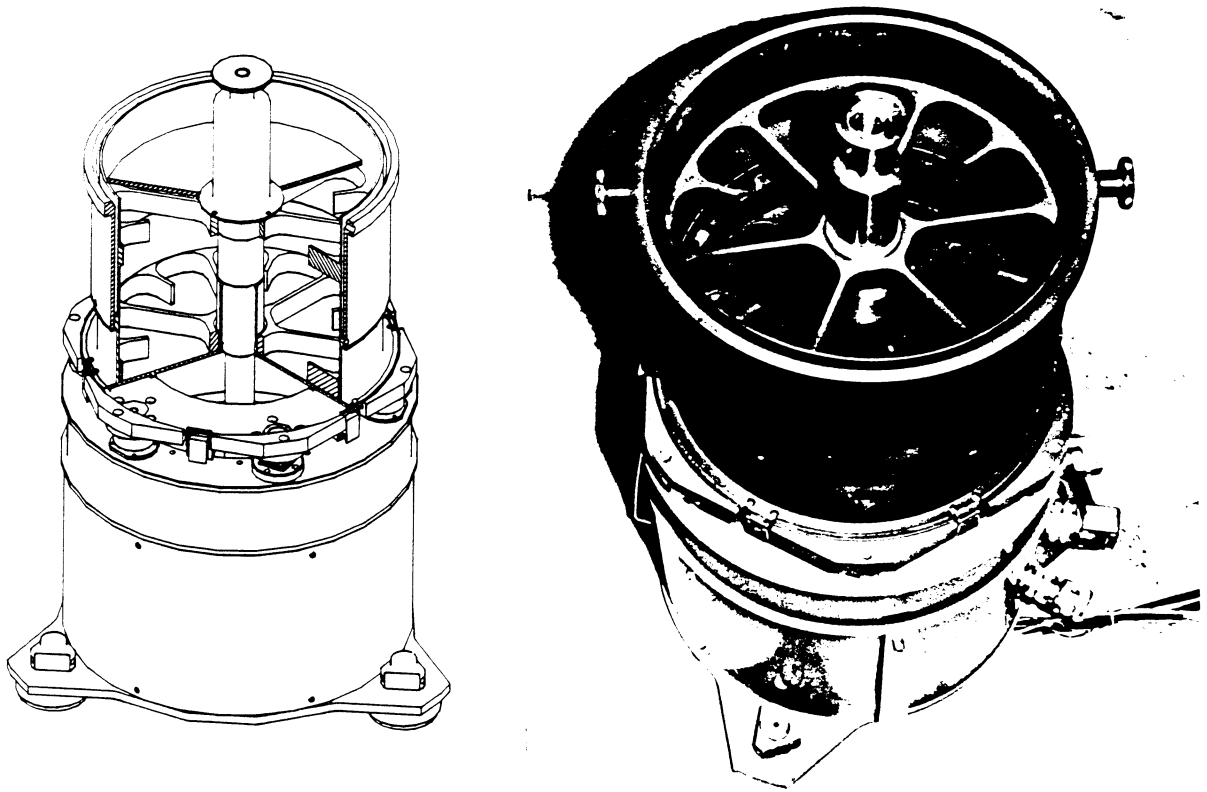


Figure 2 : le prototype du rhéomètre à béton LCPC.

Cet appareil est en cours de développement, et on espère aboutir à un modèle commercial à l'horizon 94-95.

UNE MÉTHODE D'IDENTIFICATION DU COMPORTEMENT

Montrons qu'avec la géométrie choisie, on peut théoriquement, à partir de la relation $\Gamma(\Omega)$, remonter à toute loi de comportement écrite sous la forme

$$\tau = f(\dot{\epsilon})$$

(l'hypothèse selon laquelle le matériau suit une loi de ce type semble bien adaptée au béton sous faible pression; dans le cas contraire, une composante de frottement interne vient compliquer l'écriture de la loi de comportement [10]). Dans le repère de coordonnées cylindriques, soit $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{\theta z}$ la vitesse de déformation, et $\tau = \sigma_{\theta z}$ la contrainte de cisaillement.

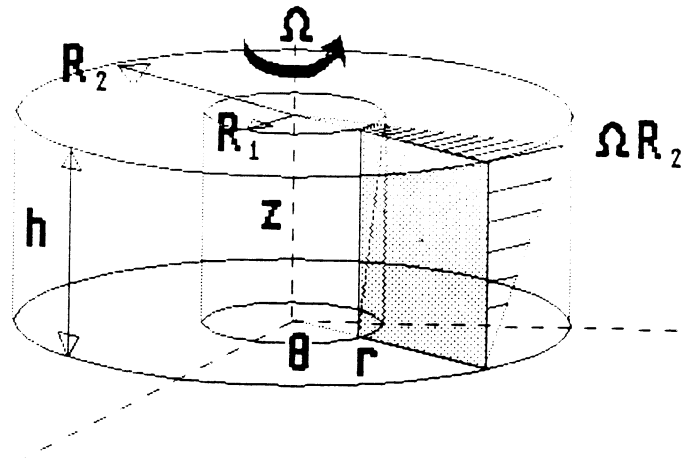


Figure 3 : Champ de vitesse théorique dans le rhéomètre LCPC.

Pour des raisons géométriques, on a :

$$\dot{\epsilon} = \Omega r/h.$$

Le couple s'écrit alors:

$$\Gamma(\Omega) = \iiint \tau r \, ds = 2\pi \int_{R_1}^{R_2} f(\Omega r/h) r^2 \, dr$$

Posant $F(\Omega) = (3/\Omega) \Gamma(\Omega) + \Gamma'(\Omega)$, il vient:

$$f(\dot{\epsilon}) = \frac{h \dot{\epsilon}}{2\pi R_2^3} \sum_{i=0}^{\infty} k^i F(k^i h \dot{\epsilon} / R_2)$$

où $k = R_1/R_2$.

Si la fonction Γ est suffisamment régulière (et que sa dérivée est majorée), la série converge rapidement et on peut aisément, par des moyens numériques, obtenir $f(\epsilon)$.

Dans le cas binghamien, le calcul est plus simple. On montre facilement que la fonction $\Gamma(\Omega)$ est affine. Si Γ_0 et Γ' représentent respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, on a :

$$\tau_0 = \frac{3 \Gamma_0}{2\pi (R_2^3 - R_1^3)} \quad \mu = \frac{2 h \Gamma'}{\pi (R_2^4 - R_1^4)}$$

où τ_0 et μ sont respectivement le seuil de cisaillement et la viscosité plastique du béton.

CONCLUSION

Un viscosimètre de torsion constitue un outil théoriquement bien adapté pour l'étude du comportement rhéologique des bétons fluides. Contrairement aux appareils existants, il doit permettre l'identification d'une gamme de comportements beaucoup plus large que ceux obéissant au modèle de Bingham. Un certain nombre de difficultés peuvent cependant surgir au moment du développement de l'essai (ségrégation du matériau, perturbation de l'écoulement par le frottement des parois verticales etc.). Cependant, même si les paramètres rhéologiques identifiés dans l'essai souffrent d'une erreur systématique, on espère que de nombreux problèmes industriels aujourd'hui mal maîtrisés pourront être mieux traités, avec un appareil conçu comme une réponse à un cahier des charges tenant compte des exigences du théoricien comme du praticien.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] STRUBLE L.J., "The Rheology of Fresh Cement Paste". International Symposium on Advances in Cementitious Materials, American Ceramic Society, Gaithersburg, 1991.
- [2] LEGRAND C., "La structure des suspensions de ciment" et "Le comportement des suspensions de ciment" in Le Béton Hydraulique, Presses de l'ENPC, Paris, 1982.
- [3] CAQUOT A., "Rôle des matériaux inertes dans le béton", Mémoire de la Société des Ingénieurs Civils de France, Juillet- Août, 1935.
- [4] BEN-AIM R., Thèse d'Etat, Université de Nancy, 1970.
- [5] TATTERSALL G.H., "Workability and Quality Control of Concrete", E & FN Spon éd., Chapman & Hall, London, 1991.
- [6] TANIGAWA Y., MORI H., WATANABE K., "Computer Simulation of Consistency and Rheology Tests of Fresh Concrete by Viscoplastic Finite Element Method", RILEM Conference "Properties of Fresh Concrete", Hanovre, Octobre, 1990.
- [7] WALLEVIK O.H., GJØRV O.E., "Development of a coaxial viscometer for fresh concrete", *ibid.*.
- [8] HU C., DE LARRARD F., GJØRV O.E., "Investigations on the viscosity of high-performance mortars", proposé pour publication dans Magazine of Concrete Research.
- [9] DE LARRARD F., "Réflexions pour un nouvel essai de mesure de la consistance du bétons", Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, N°166, Mars-Avril, 1990.
- [10] TANIGAWA Y., MORI H., TSUTSUI K., KUROKAWA Y., "Constitutive Law and Yield Condition of Fresh Concrete". Transactions of the Japan Concrete Institute, Vol.9, 1987.

* * *

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PRISE DU BETON CELLULAIRE

C. BOUTIN, L. ARNAUD

Laboratoire Géomatériaux – Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat
Rue Maurice Audin 69518 VAULX EN VELIN Cédex

Introduction

Dans ce papier, on propose un dispositif expérimental permettant de suivre l'évolution des propriétés mécaniques de la pâte de béton cellulaire au cours de la prise.

La pâte de béton cellulaire est une suspension complexe constituée d'eau, de grains de sable, de ciment et de chaux, dont la taille caractéristique est de l'ordre de 40 μm , et de bulles d'hydrogène dont la dimension finale est d'environ 1 mm et la concentration de 50 % (Figure 1). S'ajoute à cette complexité de microstructure, le fait qu'après avoir doublé de volume par dégagement gazeux, la pâte fait prise et passe de l'état fluide à l'état solide en 4 heures environ.

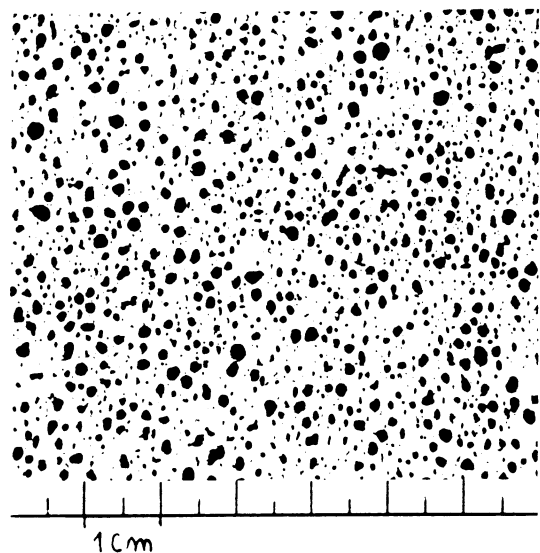


Figure 1 : Structure du béton cellulaire.

Pour caractériser les modifications rhéologiques de ce matériau, nous avons développé un essai vibratoire "basse" fréquence (100 - 1 kHz) qui permet de déterminer les variations de la vitesse des ondes de compression dans la pâte. Le principe du dispositif est simple, et peut être adapté à toute suspension liquide-solide-gaz qui passe de l'état fluide à l'état solide. Des applications sont donc envisageables dans des domaines variés tels que les fluides industriels, les matériaux du génie civil, l'agro-alimentaire, ...

Dans une première partie nous rappelons les caractéristiques essentielles de la pâte de béton cellulaire, d'un point de vue mécanique et chimique. Les deuxième et troisième parties, sont respectivement consacrées à la description de l'essai et aux résultats obtenus. En quatrième partie, on analyse quelques hypothèses quant à la rhéologie de la pâte de béton cellulaire. En conclusion, nous examinons les avantages de cette nouvelle méthode expérimentale et son champ d'application.

1 - La pâte de béton cellulaire

- La pâte de béton cellulaire est constituée d'eau mélangée à :
- du sable broyé dont la taille des particules est comprise entre 20 et 80 μm ,
 - du ciment, du gypse, de la chaux et de la poudre d'aluminium.

Au moment du malaxage, la température de l'eau est ajustée pour que la température du mélange soit de 45°C.

1.1 Processus chimique :

Pendant les quatre heures de la prise, plusieurs réactions chimiques ont lieu au sein du milieu. Celle qui apparaît de la manière la plus évidente est la transformation de l'aluminium en alumine. Cette réaction dégage de l'hydrogène qui reste piégé sous forme de bulles dans la suspension. Dans les conditions habituelles de fabrication la pâte double de volume en un peu plus de trente minutes.

En même temps que cette expansion de la pâte, se produit l'hydratation de la chaux, qui est fortement exothermique. Enfin, la prise du matériau est essentiellement assurée par la cristallisation du ciment qui intervient plus tardivement, activée par l'élévation de température. (En fin de prise la température est d'environ 75°C). Signalons qu'après les quatre heures de prise, la pâte qui est devenue solide est passée en autoclave à 180°C à 1,2 MPa pour achever la cristallisation. Notre étude porte uniquement sur la période de prise car les principales difficultés de fabrication interviennent avant l'autoclavage.

1.2 Spécificités de la pâte :

La qualité du produit final est liée au bon déroulement des réactions chimiques. Celles-ci dépendent fortement des conditions thermodynamiques, de la réactivité des constituants, de leur proportion...

Par exemple, une température initiale trop faible (40°C) ralentit la cinétique des réactions d'hydratation. La viscosité du mélange est alors trop faible pour empêcher la migration des bulles ce qui conduit à l'effondrement de la microstructure. Inversement, si la réactivité de l'aluminium est trop faible, le dégagement d'hydrogène continue alors que la pâte est rigide et il se forme des crevasses dans le matériau.

En conclusion, on retiendra que la pâte de béton cellulaire est un matériau fortement hétérogène, très sensible aux conditions thermodynamique, qui passe en 4 heures de la phase fluide à la phase solide. L'ensemble de ces caractéristiques rendent inadaptés les tests mécaniques habituels [Boutin - Arnaud 1992].

2 - Présentation de l'essai développé

L'essai que nous avons développé est basé sur l'idée suivante : la prise du matériau a pour conséquence une forte variation de sa compressibilité. En effet, lorsque la pâte est fluide, la présence de bulles rend le mélange très compressible, alors qu'avec la cristallisation, les membranes séparant les bulles se rigidifient, amenant une diminution de plusieurs décades de la compressibilité d'ensemble.

Pour répondre aux exigences de suivi par essai non destructif, cette modification de compressibilité est mise en évidence par des mesures à intervalles réguliers de la vitesse de propagation des ondes acoustiques.

Enfin, le dispositif est conçu pour éviter de perturber la cinétique des réactions, en plaçant le matériau dans des conditions adiabatiques [Arnaud- Favaron 1989].

2.1 Dispositif expérimental :

L'organisation générale du dispositif expérimental est décrite page suivante. On distingue :

- un caisson adiabatique dans lequel est coulée la pâte de béton ;
- les 2 capteurs de pressions plongés dans le matériau pour détecter le passage de l'onde, et un accéléromètre permettant d'analyser la qualité du signal émis ;
- le système d'excitation "basse fréquence", constitué d'un ampli et d'un exciteur électromagnétique relié à une plaque à l'intérieur du caisson ;
- le pilotage informatique de l'essai, qui comporte un générateur et analyseur de signal, un ordinateur et un système de stockage.

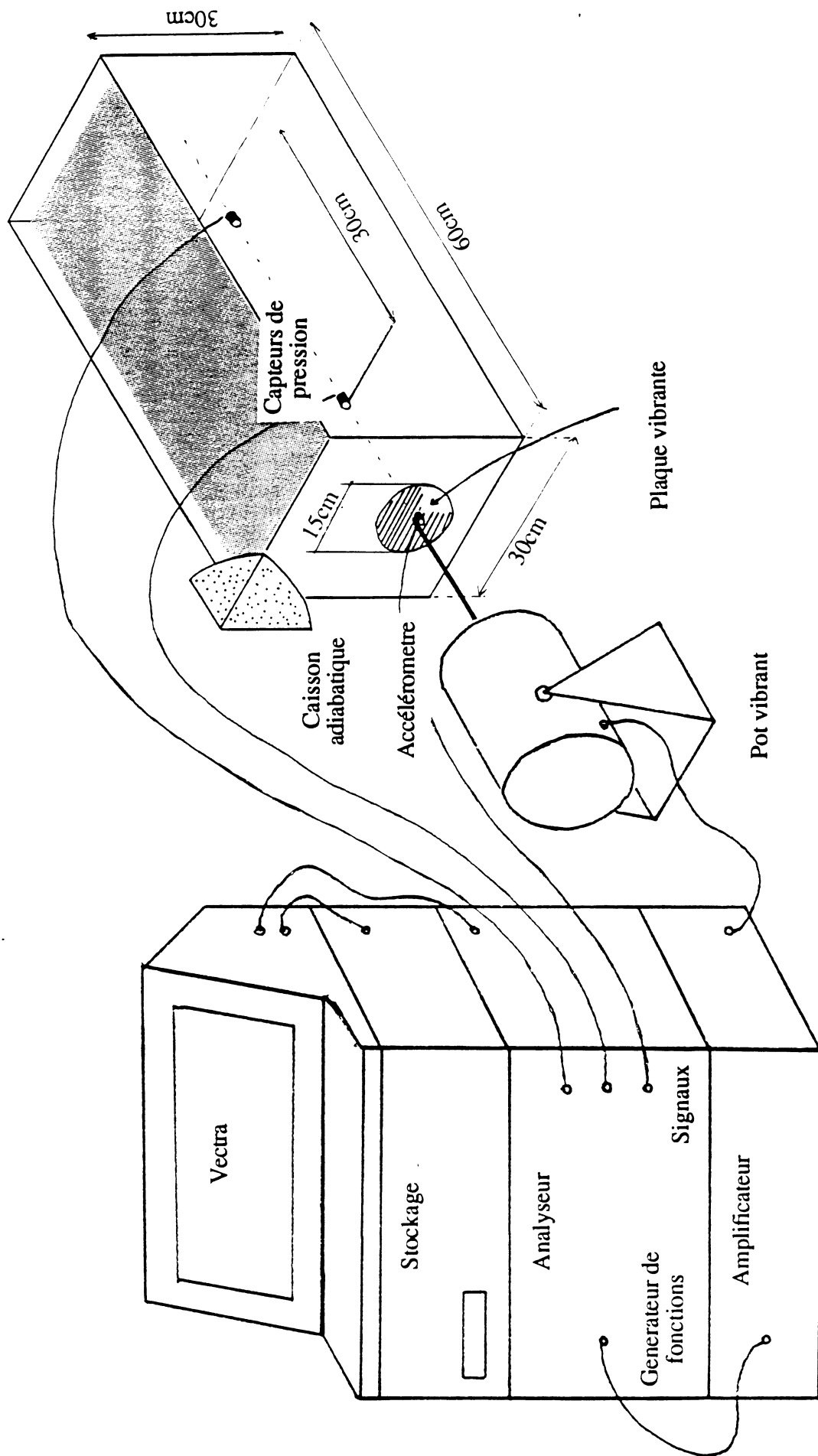
2.2 Dimensionnement :

Pour que l'interprétation d'essai de propagation dans un matériau tel que la pâte de béton cellulaire soit possible, nous devons tenir compte des deux contraintes suivantes :

a) La mesure de propriétés d'ensemble (macroscopiques) d'un matériau hétérogène nécessite des longueurs d'ondes λ grandes vis à vis de la taille l du volume élémentaire représentatif soit :

$$\lambda/2\pi > l$$

ORGANISATION GENERALE DU DISPOSITIF



b) L'analyse des signaux, en particulier du point de vue de l'amortissement n'est envisageable que si le champ d'onde généré est proche d'un champ d'onde plane. Cette condition est remplie lorsque la dimension D de la source excitation est de l'ordre de la longueur d'onde et plus précisément lorsque [Hueter- Bolt, 1955] :

$$D/(\lambda/2\pi) \geq 4$$

Ces conditions a) et b) permettent de définir, pour une vitesse C donnée, un encadrement pour la fréquence d'analyse :

$$\lambda = C/f \quad \text{d'où :} \quad \frac{4}{D} \cdot \frac{C}{2} \leq f \leq \frac{C}{2l}$$

Or, lorsque le matériau est fluide, sa grande compressibilité ($K \approx \chi P_{\text{atm}}$) et sa masse volumique ($\rho \approx 1500 \text{ kg/m}^3$) conduisent à des vitesses de propagation faibles :

$$C = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \approx 20 \text{ m/s}$$

Par contre, on observe qu'à l'état solide la célérité acoustique est de l'ordre de 400 m/s.

Etant données ces valeurs de vitesse et la taille des hétérogénéités (1 ~ 2 mm), un bon compromis pour satisfaire les deux conditions durant toute la prise consiste à travailler à "basse fréquence" (par rapport aux ultrasons) : $100 \text{ Hz} \leq f \leq 1 \text{ kHz}$, avec une source excitatrice d'un diamètre D d'environ 15 cm.

2.3 Caractéristiques de l'essai :

L'essai est réalisé en régime transitoire. L'avantage par rapport au régime harmonique établi, est de permettre une mesure précise de la vitesse de propagation et de limiter autant que possible la superposition de l'onde incidente et de l'onde réfléchie sur le fond du caisson. Cependant, le signal utilisé étant constitué de quelques arches de sinusoïde suivies d'une sinusoïde amortie, son contenu fréquentiel est limité à une bande étroite autour de la fréquence centrale (Figure 2).

Pour un essai réalisé à une fréquence centrale de 200 Hz à un niveau d'accélération A d'environ 2 m/s^2 le niveau de déplacement est de l'ordre de :

$$U \approx A / \omega^2 \approx 1 \mu\text{m}$$

Les niveaux de déformation, vitesse de déformation et pression sont respectivement de l'ordre de :

$$\varepsilon \approx U/(\lambda/2\pi) \quad \dot{\varepsilon} \approx \omega U/(\lambda/2\pi) \quad P \approx K \cdot \varepsilon.$$

En conséquence, au cours de la prise ε passe d'environ $5 \cdot 10^{-5}$ à $2 \cdot 10^{-6}$; $\dot{\varepsilon}$ de $5 \cdot 10^{-2}$ à $2 \cdot 10^{-3}$ (s^{-1}) et P de 20 à 200 Pa. Ces valeurs faibles montrent que l'essai est effectivement non destructif.

3 - Mesures et résultats

Les mesures sont réalisées à intervalles réguliers (10 mn) durant les quatre heures de la prise. Sur la Figure 2 sont représentés les signaux dans le temps et de leur transformée de Fourier pour un essai à fréquence centrale de 200 Hz, 35 minutes après la coulée.

3.1 Vitesse de propagation :

De la mesure des temps d'arrivée sur les deux capteurs de pression, on déduit simplement la vitesse de propagation.

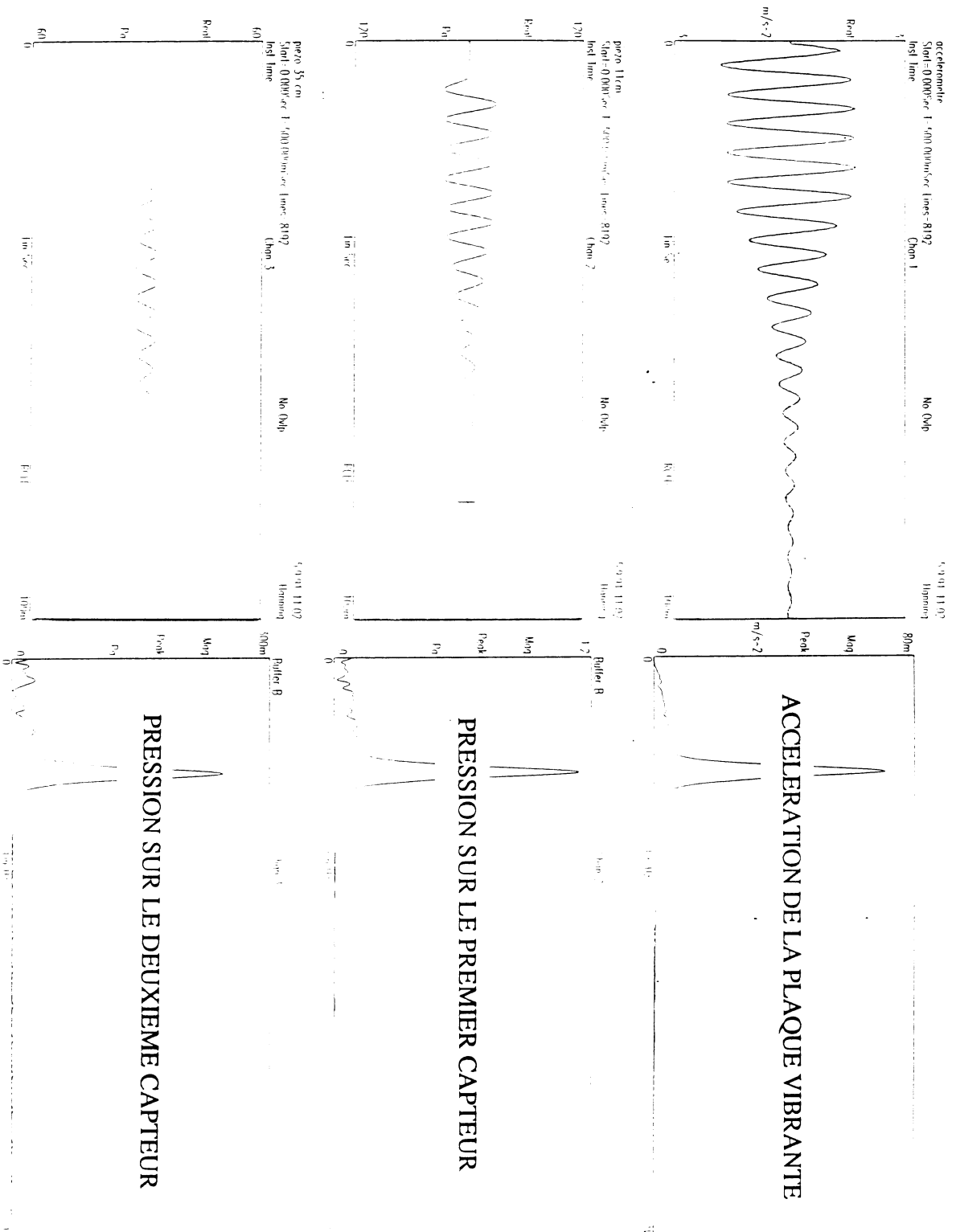


Figure 2 : Les signaux enregistrés et leur transformée de Fourier.

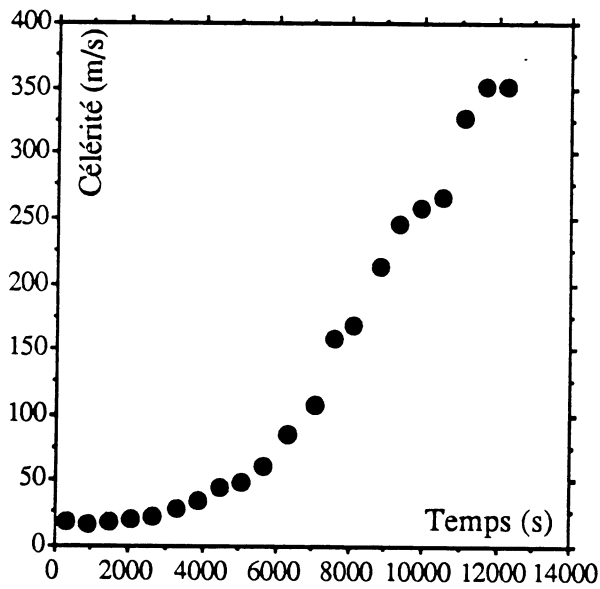


Figure 3.a : Célérité en fonction du temps.

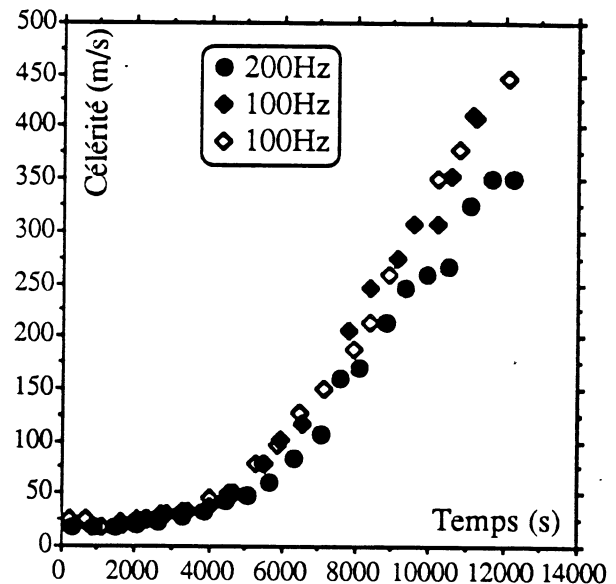


Figure 3.b : Comparaison des résultats pour deux fréquences centrales.

Sur la Figure 3.a on a reporté l'évolution de la vitesse au cours du temps pour cet essai à fréquence centrale de 200 Hz. Deux phases se distinguent clairement :

- la première, avant 1h30 environ, où la vitesse est quasi constante autour de 25m/s,
- la deuxième, au delà de 1h30 où la vitesse croît rapidement de 25 à 450 m/s.

On peut considérer que le passage entre ces deux phases caractérise la prise mécanique de la pâte et correspond à un "seuil de percolation" du réseau cristallin que se développe entre les bulles.

La Figure 3b permet de comparer des essais réalisés à des fréquences centrales de 100 et 200Hz. On notera que la vitesse est faiblement dépendante de la fréquence ainsi que la bonne répétabilité des mesures [Boutin - Arnaud 1992].

Sur la Figure 3c on compare les résultats obtenus avec un béton cellulaire de formulation standard, et un béton dans lequel 6 % d'eau ont été rajoutés. On observe très clairement un décalage du temps de prise et une diminution de la vitesse de durcissement.

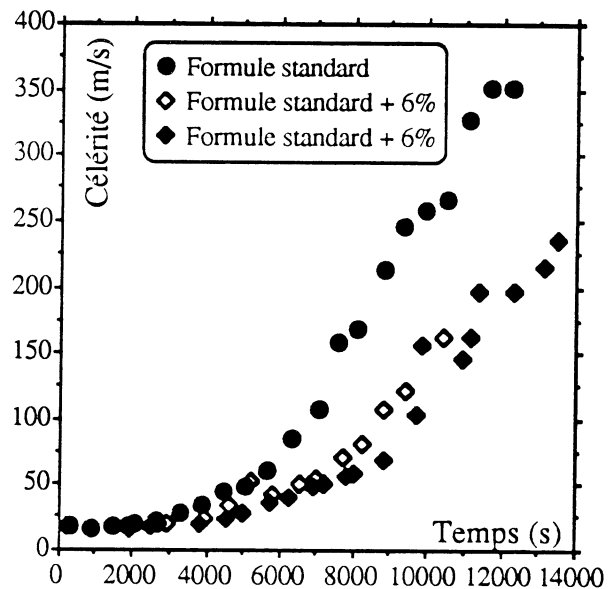


Figure 3.c : Comparaison des résultats pour deux formulations.

3-2 Atténuation :

L'analyse de l'atténuation, plus délicate, est actuellement en cours. Dans une première approche on constate que l'atténuation est forte puisque le niveau de pression sur le deuxième capteur est environ 5 fois plus faible que sur le premier. Ce rapport va en diminuant vers la fin de la prise (entre 2h et 4h).

4- Quelle rhéologie pour la pâte ?

Nous obtenons une caractérisation très claire de l'évolution des propriétés mécanique de la pâte par la mesure de deux paramètres intrinsèques, la célérité et l'atténuation. Ces deux paramètres sont directement liés à la rhéologie du milieu, mais la loi de comportement ne peut être obtenue que par résolution d'un problème inverse.

4.1 Aspect isotrope

Le modèle le plus élémentaire est celui d'un fluide parfait compressible :

$$P = K \cdot \text{div}u \quad K : \text{incompressibilité}$$

La célérité dans un tel matériau est donnée par la relation classique : $C = \sqrt{\frac{K}{\rho}}$

Les mesures de C montrent que l'incompressibilité K passe de $4 \cdot 10^5$ Pa à 10^8 Pa au cours de la prise. Bien entendu ce modèle élémentaire ne correspond pas au matériau ne serait ce que pour les raisons suivantes :

- Dans la pâte, il y a une forte atténuation qui n'est pas décrite,
- D'autre part en fin de prise le matériau est solide, c'est à dire qu'il peut supporter des contraintes déviatoires, contrairement à ce modèle.

4.2 Aspect déviatoire

Pour tenir compte de ces deux remarques, on peut envisager une loi de comportement dans laquelle les contraintes déviatoires sont reprises par la viscosité de la suspension interbulles. On démontre par la technique d'homogénéisation qu'un tel type de comportement peut être obtenu dans des fluides Newtoniens très visqueux contenant des bulles en grande concentration [Boutin - Auriault 1992].

$$\text{On a alors : } \sigma = K \cdot \text{div}U + 2\mu D$$

Pour ce type de matériau, la propagation d'une onde plane harmonique est du même type que dans un milieu viscoélastique de module complexe :

$$E = E_r + i E_i = |E| e^{i\varphi} \quad \text{avec : } E_r = K \quad \text{et} \quad E_i = 2\mu\omega$$

Dans un milieu viscoélastique, en régime harmonique, l'évolution du champ d'onde dans l'espace et dans le temps est du type :

$$e^{i\omega(t-x/c)} e^{-\omega(x/c) \text{tg}(\varphi/2)} \quad \text{avec : } C = \sqrt{\frac{|E|}{\rho}} \cdot \frac{1}{\cos(\varphi/2)}$$

Il en résulte que l'onde s'atténue en une longueur d'onde d'un facteur $\alpha = e^{-2\pi \text{tg}(\varphi/2)}$.

Essayons d'évaluer la viscosité correspondant à l'atténuation observée. En début de prise $C = 20$ m/s. Pour un essai à fréquence centrale de 200 Hz, l'espacement de 30 cm entre les deux capteurs correspond à trois longueurs d'onde. Le rapport entre les signaux étant de 5 on a :

$$\alpha^3 = e^{-2\pi \cdot 3 \cdot \text{tg}(\varphi/2)} \approx 1/5 \quad \text{soit : } \text{tg}(\varphi) \approx 0.17 = 2\mu\omega / K$$

ce qui conduit à : $\mu = 27$ Pa.s.

Le même calcul, pour une vitesse de 40 m/s, donne une viscosité de 220 Pa.s. L'accroissement de la viscosité est cohérent d'un point de vue physique puisque la capacité à supporter des contraintes déviatoires augmenté au cours de la prise. D'autre part, l'ordre de

grandeur de cette viscosité est admissible, vue la concentration des particules solides dans la phase liquide.

Plaçons nous maintenant dans la deuxième phase de la prise, à une vitesse $C = 240$ m/s. La longueur d'onde vaut alors 1,2 m et la distance entre capteurs est d'un quart de longueur d'onde d'où :

$$\alpha^{1/4} = e^{-2\pi \cdot \text{tg}(\varphi/2)/4} \approx 1/5 \quad \text{soit : } \text{tg}(\varphi/2) \approx 1,02 > 1$$

Cette valeur est en contradiction avec le modèle choisi puisque l'on a nécessairement E_r et E_i positifs, soit : $0 < \varphi < \pi/2$ et donc : $0 < \text{tg}(\varphi/2) < 1$

Ce calcul montre qu'un comportement visqueux linéaire n'apporte pas suffisamment de dissipation pour interpréter les valeurs d'atténuation observées. Pour s'approcher du degré d'amortissement réel, il faut donc considérer des comportements plus dissipatifs tels que fluides de Bingham ou fluides non linéaires. Un tel résultat n'est pas surprenant puisque l'on sait que les suspensions et les pâtes de ciment ont une rhéologie beaucoup plus complexe qu'un fluide Newtonien.

Malheureusement la propagation d'onde dans les matériaux fortement non linéaires est complexe et rend le problème de l'inversion difficile. Une manière d'interpréter en termes rhéologiques les mesures de vitesse acoustique et d'amortissement consiste à modéliser numériquement l'essai avec différents types de comportement et à caler les paramètres du modèle sur les résultats expérimentaux.

Conclusion

Le dispositif que nous avons développé caractérise très clairement l'évolution des propriétés mécaniques en cours de prise, et présente les avantages suivants :

- l'essai est non destructif et ne perturbe pas les conditions thermodynamiques,
- les mesures sont réalisables aussi bien dans la phase fluide que dans la phase solide.

Du point de vue rhéologique l'analyse des mesures d'amortissement montre que le comportement est beaucoup plus complexe que de la viscoélasticité linéaire.

Cet essai a été conçu pour le béton cellulaire, mais par son principe il permet d'étudier les transitions de phase dans des matériaux fortement hétérogènes contenant une phase gazeuse. Il n'est pas nécessaire que la concentration en gaz soit aussi importante que dans le béton cellulaire : 2 à 5 % suffisent pour que la compressibilité initiale soit très grande. De tels ordres de grandeurs se rencontrent fréquemment dans les suspensions du fait du piègeage de l'air entraîné lors du malaxage. En conséquence de nombreuses applications sont envisageables, par exemple pour suivre la prise de ciments en mortiers selon le type d'adjuvant, ou en agro-alimentaire pour apprécier la cuisson d'un produit...

Enfin, ce dispositif peut être adapté pour être installé "en ligne" dans la chaîne de production pour assurer un suivi de la qualité de production.

Remerciements

Nous tenons à remercier Monsieur GUEGAN de l'entreprise SIPOREX qui a financé cette étude.

Références :

ARNAUD - FAVARON : " La pâte de béton cellulaire" DEA 1989 ENTPE. Lyon .France

BOUTIN - ARNAUD : "Experimental characterization of the setting of cellular concrete " 11ème Congrès de Rhéologie Bruxelles 08/1992

BOUTIN - ARNAUD : "Following the set up of cellular concrete by acoustic tests" 3ème Congrès Rilem on Aerated Concrete. Zurich . 10/1992.

BOUTIN - AURIAULT : "Acoustics of bubbly fluid at large bubble concentration" accepté à l'Euro. J. Mech.(fluid)

HUETER - BOLT : Sonics.1955.Wiley & Sons Inc.New York

SEDIMENTATION DANS UNE CUVE CYLINDRIQUE EN ROTATION. MISE EN EVIDENCE D'UN SEUIL DE L'EFFET BOYCOTT

C. JUFFROY, P. MILLS

Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-chimique -
URA 343 CNRS Université Paris VII
2, Place Jussieu - 75005 PARIS

Introduction

C'est un fait bien connu que des suspensions solide-liquide sédimentent beaucoup plus rapidement dans une cuve inclinée que dans une cuve verticale dans les mêmes conditions. Ce phénomène, connu sous le nom d'"effet Boycott" et découvert en 1920 par le physicien Boycott lors d'expériences sur la sédimentation des globules rouges, peut avoir des applications industrielles augmentant le rendement du mécanisme de la sédimentation sous l'effet de la gravité. Il est, par exemple, exploité pour séparer la levure des produits de fermentation.

Citons sur ce sujet les travaux expérimentaux de Zahavi et Rubin (1975), Acrivos et Herbolzheimer (1979), Herbolzheimer et Acrivos (1981), enfin Davis et Acrivos (1985). Ces différents auteurs s'accordent pour expliquer le phénomène de la manière suivante: alors que dans une cuve verticale, les sphères ne sédimentent que sur le fond, dans une cuve inclinée, une fraction de ces sphères se dépose sur la paroi oblique inférieure de la cuve (figure 1). Ces sphères forment une fine couche de sédiment qui rapidement glisse vers le fond de la cuve sous l'action de la gravité. Simultanément, il se crée une couche marginale de fluide animé d'un mouvement de convection ascendant, sous la paroi oblique supérieure de la cuve. Si l'on se place dans un plan horizontal donné, le gradient de pression dans la couche de fluide est imposé par le gradient de pression dans la suspension. De ce fait, celui ci est le moteur de l'écoulement dans la couche marginale vers la partie supérieure du récipient. Il en résulte ainsi une accélération du processus de sédimentation.

Lors de cette étude, nous allons tout d'abord exposer brièvement la théorie de l'effet Boycott, puis nous l'étendrons au cas de la sédimentation de suspensions concentrées solide-liquide dans une cuve cylindrique en rotation. On peut se demander si le phénomène observé dans le cas d'une cuve inclinée est identique à celui observé dans un cylindre en rotation, et s'il n'apparaît pas d'autres mécanismes hydrodynamiques. Nous essaierons de répondre à ces questions et développerons le modèle théorique du phénomène. Pour cela, dans un premier temps, nous aborderons la partie expérimentale, puis une description qualitative du phénomène observé, ainsi qu'une approche théorique basée sur ces observations, et enfin, nous présenterons et discuterons les résultats expérimentaux.

Appareillage et protocole expérimental

Nous avons étudié la sédimentation de petites sphères de verre monodisperses (densité 2.42; taille moyenne $160 \mu m$), à différentes concentrations, suspendues dans de l'eau.

Le récipient utilisé, constitué par deux cylindres concentriques en altuglass, a pour hauteur 10 cm. les cylindres extérieur et intérieur ont respectivement pour diamètre 4 cm et 3 cm, et l'entrefer est de 0.5 cm. Les suspensions ont été préparées dans des conditions identiques et rendues homogènes avant le début des expériences. La hauteur initiale des suspensions est de 8 cm.

Les expériences correspondent à différentes fractions volumiques des sphères ϕ (30-43%), ainsi qu'à différentes vitesses de rotation w du cylindre (0-150 tr/min).

La mesure de la hauteur du front de la suspension en fonction du temps permet la détermination des vitesses de sédimentation.

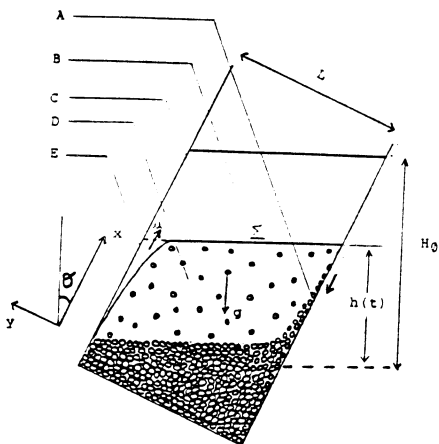


FIG.1. Les différentes régions de l'écoulement
A: sédiment
B: liquide surnageant
C: interface suspension-liquide
D: suspension
E: couche marginale de liquide

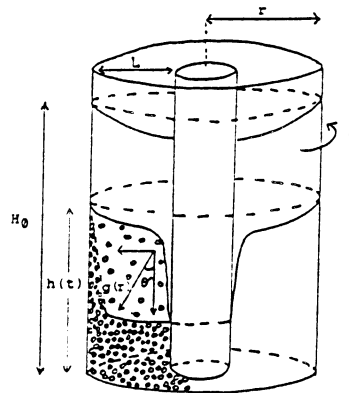


FIG.2. Effet Boycott dans un cylindre en rotation

Observations qualitatives

Avant de développer un modèle théorique de la sédimentation dans un cylindre en rotation et d'en présenter les résultats quantitatifs, nous donnerons une description qualitative du phénomène observé.

Nous verrons que la sédimentation dans un cylindre animé d'une vitesse de rotation w est un phénomène similaire à la sédimentation dans une cuve inclinée d'un angle θ .

Lorsque le cylindre est au repos, sans vitesse de rotation w , les sphères sédimentent vers le fond sous l'action de la gravité de la même manière que dans une cuve verticale. Une fois le cylindre mis en rotation (figure 2), on observe, de même que dans une cuve inclinée, une couche de sédiment le long de la paroi externe du cylindre, glissant vers le fond de la cuve sous l'action de la gravité, ainsi qu'une couche marginale de fluide animé d'une vitesse de convection ascendante le long de la paroi interne du cylindre.

L'explication concernant la formation de ces deux couches est la suivante: la vitesse de rotation du cylindre engendre une accélération normale à l'axe, liée à un angle θ par la relation:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\gamma_N}{g} = \frac{w^2 r}{g} \quad (1)$$

où γ_N , g , r représentent respectivement les accélérations normale et gravitationnelle, et le rayon du cylindre extérieur. L'accélération normale à l'axe γ_N provoque le décollement des sphères de la paroi interne du cylindre et colle les sphères de la périphérie le long de la paroi externe. L'écoulement convectif à l'intérieur de la couche marginale de fluide est provoqué, comme dans le cas de la cuve inclinée, par le gradient de pression dans la suspension. Il en résulte ainsi une accélération du processus de sédimentation, la vitesse de sédimentation des sphères augmentant avec θ .

D'autre part, un phénomène supplémentaire a pu être observé. Nous avons noté que, pour des vitesses de rotation w du cylindre assez faibles ($w < 40$ tr/min), la vitesse de sédimentation des sphères était indépendante de θ . Tout se passe alors comme si le cylindre était au repos. La couche marginale de fluide, présente lors de la rotation du cylindre, est détruite d'une part par les instabilités qui se créent le long de l'interface suspension-couche et d'autre part à cause de la diffusion hydrodynamique des sphères de la suspension vers la couche marginale, ce qui a pour conséquence d'atténuer l'effet Boycott. Au delà de cette vitesse de rotation critique w_c (liée à un angle critique θ_c), on constate que la vitesse de sédimentation des sphères croît avec θ , c'est à dire que la convection l'emporte sur la diffusion hydrodynamique.

Approche théorique

Avant d'aborder une approche théorique de la sédimentation dans un cylindre en rotation, nous allons tout d'abord présenter le modèle théorique de la sédimentation dans une cuve inclinée d'un angle θ .

1/ Sédimentation dans une cuve inclinée

L'équation de Navier-Stokes appliquée en un point de la couche marginale de fluide s'écrit, suivant l'axe Ox:

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \rho_f g \cos \theta \quad (2)$$

avec u : vitesse de convection ascendante

ρ_f : densité volumique du fluide

La continuité des contraintes normales nous permettant de calculer on obtient l'expression:

$$-\frac{dp}{dx} - \rho_f g \cos \theta = -\bar{\rho} g \cos \theta \quad (3)$$

avec $\bar{\rho} = (1 - \phi)\rho_f + \phi\rho_p$

$\bar{\rho}$ et ρ_p étant respectivement les densités volumiques de la suspension et des sphères, et ϕ la fraction volumique des sphères.

Des considérations dimensionnelles conduisent à:

$$\frac{\bar{u}}{\delta^2} = \frac{\bar{\rho}g}{k\mu} \cos \theta \quad (4)$$

où \bar{u} et δ sont respectivement la vitesse moyenne et l'épaisseur de la couche marginale et k une constante sans dimension. La conservation des débits à travers l'interface suspension-couche marginale entraîne que:

$$(1 - \phi)V_{\iota_0} x \sin \theta = \bar{u}\delta \quad (5)$$

On peut alors, à partir des équations (4) et (5), déduire l'expression de δ :

$$\delta(x) = \left(\frac{\mu x V_{\iota_0} (1 - \phi) \sin \theta}{\bar{\rho}g} \right)^{1/3} \quad (6)$$

V_{ι_0} étant la vitesse du fluide de la suspension dans une cuve verticale.

De plus, à partir de l'étude de la condition de débit nul à travers la surface et en considérant un élément de volume dV pour lequel $v_p = v_{p0} + v$ (où v_p est la vitesse de sédimentation des sphères, v_{p0} est la vitesse de sédimentation des sphères dans une cuve verticale, et v est la vitesse de convection), nous pouvons déterminer l'expression de la vitesse de convection v d'un élément de volume dV :

$$v = -\frac{\bar{u}\delta \cos \theta}{L} \quad (7)$$

et en déduire la vitesse de sédimentation des sphères:

$$V_p = V_{p0} \left(1 + \frac{\phi x^* \sin \theta \cos \theta}{KL} \right) \quad (8)$$

$$\text{avec } x^* = (H_0 - v^* \cdot t - v_p \cdot t) / \cos \theta \quad (9)$$

où v^* est la vitesse de remontée du sédiment.

L'équation de conservation de la masse conduit à:

$$V^* = V_p \frac{\phi / \phi^*}{1 - \phi / \phi^*} \quad (10)$$

où ϕ^* est la fraction volumique de packing ($\phi^* = 0.58$).

En intégrant cette expression dans (9) et (8) on obtient l'expression de la vitesse de sédimentation des sphères:

$$V_p = V_{pb} \left[\frac{1 + \frac{\phi H_0}{KL} \sin \theta}{1 + \frac{\phi V_{pb} t \sin \theta}{KL(1 - \phi / \phi^*)}} \right] \quad (11)$$

avec H_0 : hauteur initiale de la suspension

L : largeur de la cuve.

Or, la vitesse de sédimentation des sphères reste constante durant la période initiale du processus de sédimentation. Ainsi, si t tend vers 0, nous obtenons:

$$V_p = V_{pb} \left(1 + \frac{\phi H_0}{KL} \sin \theta \right) \quad (12)$$

Il est donc clair que pour une fraction volumique donnée, la vitesse de sédimentation des sphères ne dépend que de l'angle d'inclinaison de la cuve.

2/ Sédimentation dans un cylindre en rotation

Nous avons vu, dans le cadre des observations qualitatives, que deux régimes intervenaient dans le processus de sédimentation dans un cylindre en rotation.

Dans un premier temps, la vitesse de sédimentation des sphères reste constante tant que le cylindre n'a pas atteint une vitesse de rotation critique ω_c (liée à un angle critique θ_c). Puis au delà de cet angle critique θ_c , la vitesse de sédimentation des sphères croît avec θ .

Considérons d'abord ce dernier cas: la convection dominant le phénomène de diffusion hydrodynamique, l'expression de la vitesse de sédimentation v_p est sensiblement la même que celle exprimée dans le cas d'une cuve inclinée. En considérant que les sphères sédimentent dans la direction de l'accélération $g(r)$ causée par la rotation du cylindre et en reprenant les calculs faits dans le chapitre précédent, on peut écrire pour $\theta > \theta_c$:

$$V_p \cos \theta = V_{pb} \left[\frac{1 + \frac{\phi H_0}{KL} \sin \theta \cos \theta}{1 + \frac{V_{pb} t}{1 - \phi / \phi^*} \cdot \frac{\phi}{KL} \sin \theta \cos \theta} \right] \quad (13)$$

L étant l'entrefer du cylindre.

Si t tend vers 0 alors

$$V_p = V_{pb} \left(1 + \frac{\phi H_0}{KL} \sin \theta \right) \quad (14)$$

En approximant aux petits angles, on pose:

$$\sin \theta \approx \operatorname{tg} \theta = \frac{w^2 \tau}{g} \quad (15)$$

On en déduit ainsi la nouvelle expression de v_p en fonction de Φw^2 , ce qui donne:

$$v_p = v_{p0} \cdot (1 + A \cdot \Phi \cdot w^2) \quad \text{avec } A = H_0 \cdot r / k \cdot L \cdot g \quad (16)$$

Par contre, si $\theta < \theta_c$, il apparaît un régime critique car le courant lié à la convection des sphères sous le champ de gravité est compensé par le courant de diffusion hydrodynamique, soit $J_C = J_H$.

Le courant de diffusion hydrodynamique est donné par la loi de Fick sous la forme:

$$J_H = -D_H \operatorname{grad} \phi \approx D_H \frac{\phi}{\delta} \quad (17)$$

(où D_H représente le coefficient de diffusion hydrodynamique), et le courant de convection des sphères s'exprime par la relation:

$$J_c = \phi V_{p0} \sin \theta \quad (18)$$

Ainsi, le fait que $J_C = J_H$ entraîne:

$$\phi V_{p0} \sin \theta \approx D_H \frac{\phi}{\delta} \quad (19)$$

Nous avons vu lors de l'étude de la conservation des débits à travers l'interface suspension-couche marginale que:

$$x(1 - \phi) V_{p0} \sin \theta = \bar{u} \delta \quad (20)$$

que l'on peut ré-écrire:

$$x \phi V_{p0} \sin \theta = \bar{u} \delta \quad (21)$$

du fait que localement la vitesse moyenne $\bar{v} = (1 - \phi) \cdot v_{i0} + \phi \cdot v_{p0} = 0$. (22)

L'équation (19) s'écrit alors:

$$\frac{\bar{u} \delta}{x} \approx \frac{\phi}{\delta} D_H \quad (23)$$

Le coefficient de diffusion D_H dépendant de la taille des sphères a , des arguments dimensionnels conduisent à:

$$D_H \approx \frac{\bar{u}a^2}{\delta} \quad (24)$$

Ainsi l'équation (23) devient:

$$\frac{\delta^3}{x} \approx \phi a^2$$

soit (25)

$$\text{tg } \theta_c \approx \frac{a^2 \bar{\rho}}{V_{p0} \mu}$$

La vitesse d'une sphère au repos étant $V_{s0} = \frac{2}{9} \cdot \frac{1}{\mu} a^2 \delta \rho g$
on peut écrire que:

$$\text{tg } \theta_c \approx \frac{V_{s0}}{V_p} = 1 + K_B \frac{\phi}{(1-\phi)^3} \quad (26)$$

La vitesse V_{p0} étant extraite de la référence (4)

$$v_{p0} = V_{s0} \left(1 + K_B \frac{\phi}{(1-\phi)^3}\right)^{-1} \quad (27)$$

K_B étant le facteur de Batchelor

Ceci montre que, si la vitesse de sédimentation des sphères v_{p0} diminue, l'angle critique θ_c augmente.

L'expression de la vitesse de sédimentation des sphères s'écrit alors:

$$V_p = V_{p0} \left[1 + \frac{\phi H_0}{KL} (\sin \theta - \sin \theta_c) \right] \quad (28)$$

L'angle critique θ_c étant défini par la relation (26).

Pour $\theta = \theta_c$, $v_p = v_{p0}$.

Résultats et discussion

Les paramètres de l'étude menée avec le cylindre sont: la fraction volumique des sphères ϕ , et la vitesse de rotation w du cylindre (ou bien l'angle θ).

Les résultats expérimentaux concernant la hauteur de la suspension en fonction du temps apparaissent sur les figures 3 et 4. Il est clair que la partie de la courbe correspondant à la

période initiale de la sédimentation est une droite, indiquant alors que la vitesse de sédimentation des sphères est constante durant cette période, la pente de cette droite nous donnant la valeur de la vitesse de sédimentation. Sur la figure 3 apparaissent les résultats expérimentaux lorsque, le cylindre ayant une vitesse de rotation constante, l'on fait varier la fraction volumique des sphères. On constate que la croissance de la fraction volumique entraîne la décroissance de la vitesse de sédimentation des sphères. Lorsque l'on fait varier la vitesse de rotation du cylindre en maintenant fixe la fraction volumique des sphères (figure 4), on constate que l'augmentation de la vitesse de rotation du cylindre (et donc de l'angle θ) entraîne la croissance de la vitesse de sédimentation des sphères.

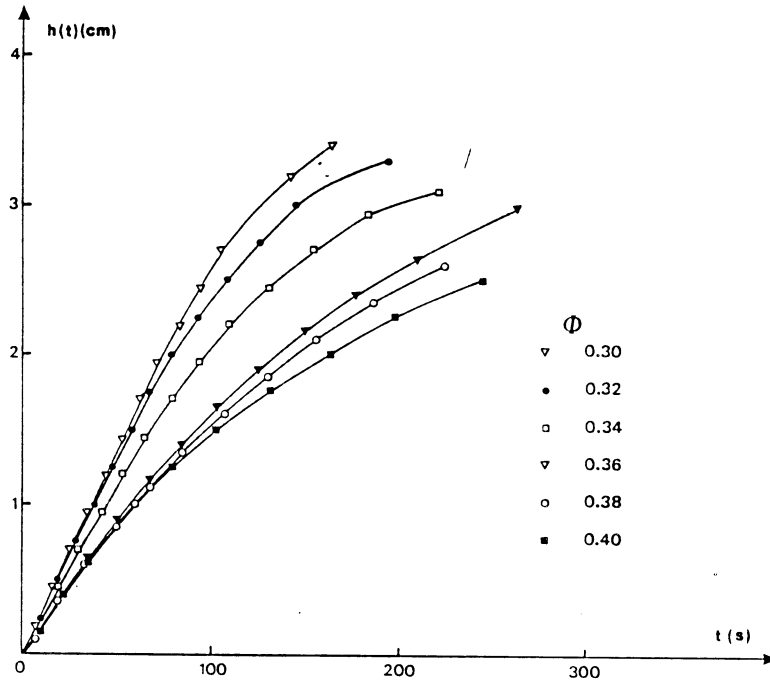


FIG.3. Variation de la hauteur du front de sédimentation en fonction du temps: $\omega=60$ tr/min; variation de la fraction volumique des sphères.

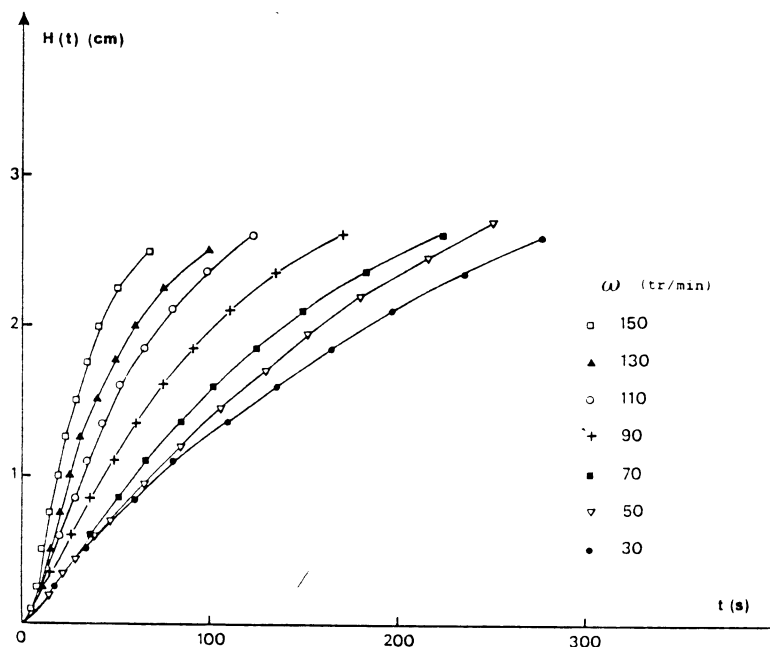


FIG.4. Variation de la hauteur du front de sédimentation en fonction du temps: $\Phi=0.38$; variation de la vitesse de rotation ω du cylindre

La figure 5, sur laquelle est porté le rapport v_p/v_{p0} en fonction de $\Phi \cdot \omega^2$, met en évidence trois régimes de sédimentation:

a) le régime diffusif ($\theta < \theta_c$) durant lequel le courant lié à la convection des sphères sous le champ de gravité est compensé par le courant de diffusion hydrodynamique des sphères de la suspension, celui-ci étant alors suffisant pour remplir la couche marginale de fluide, très étroite lorsque la vitesse de rotation du cylindre est faible. Ce régime correspond à la partie horizontale de la courbe. On constate alors que l'angle critique θ_c croît avec la fraction volumique des sphères.

b) Le régime intermédiaire où coexiste le courant de diffusion hydrodynamique du fait de l'apparition d'instabilités de Kelvin-Helmholtz. Nous avons ainsi mis en évidence le fait suivant: augmenter la fraction volumique des sphères fait croître la domaine des instabilités.

c) Le régime convectif durant lequel l'épaisseur de la couche marginale est suffisamment importante pour que l'on puisse négliger les effets de la diffusion hydrodynamique devant les effets du courant de convection. On constate alors que le rapport des vitesses v_p/v_{p0} varie linéairement en $\Phi \cdot \omega^2$ avec une pente A égale à $6,5 \cdot 10^{-2}$ msrad⁻², ce qui nous permet de déterminer la valeur de la constante k à partir de l'expression de A : on trouve $k=0,5$.

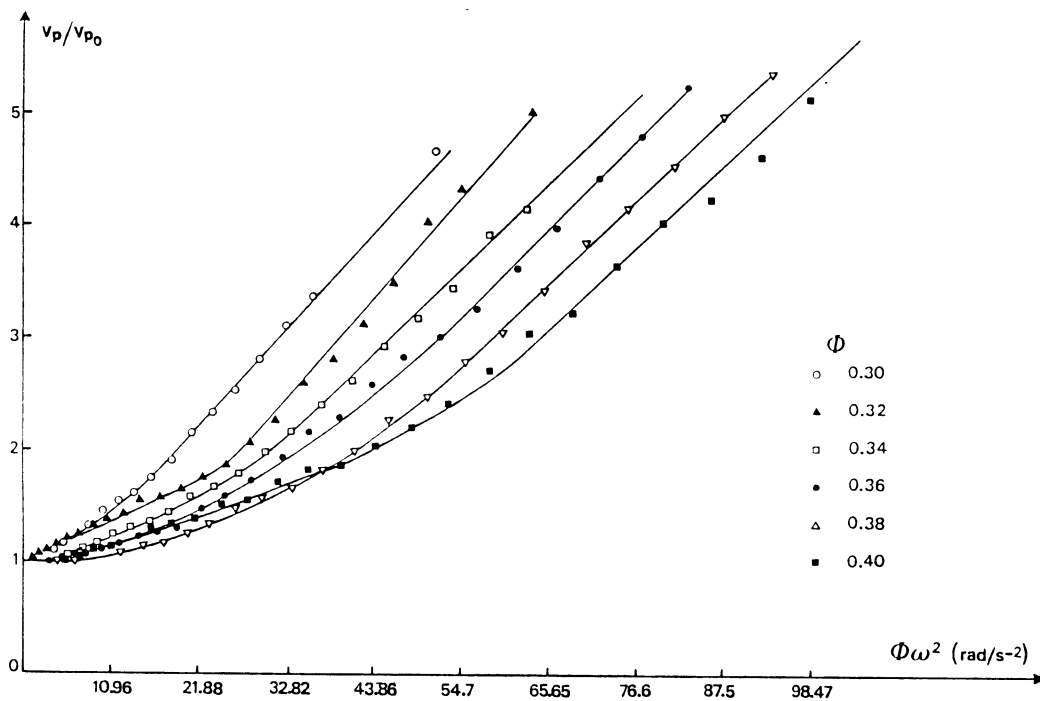


FIG.5. Mise en évidence du seuil correspondant à un angle critique θ_c : \circ , $\theta_c=0,37^\circ$; \blacktriangle , $\theta_c=0,51^\circ$; \square , $\theta_c=1,4^\circ$; \bullet , $\theta_c=1,66^\circ$; \blacklozenge , $\theta_c=2,6^\circ$; \blacksquare , $\theta_c=3,33^\circ$.

Conclusion

Nous avons étudié la sédimentation d'une suspension concentrée sphères rigides-eau à différentes concentrations et avons développé un modèle théorique comprenant les paramètres de l'étude, à savoir la fraction volumique des sphères et la vitesse de rotation du cylindre.

La sédimentation dans un cylindre en rotation est similaire à la sédimentation dans une cuve inclinée. Dans les deux cas, l'accélération du processus de sédimentation résulte du mouvement de convection ascendant à l'intérieur de la couche marginale de fluide, le long de la paroi interne du cylindre (ou bien sous la paroi oblique supérieure de la cuve inclinée).

Lors de notre étude, nous avons constaté trois régimes de sédimentation: un régime diffusif mettant en évidence un seuil correspondant à un angle critique θ_c , au dessous duquel la vitesse de sédimentation des sphères est indépendante de θ , puis au delà de cet angle critique θ_c , un régime intermédiaire où coexistent diffusion et convection ainsi qu'un régime purement convectif durant lesquels la vitesse de sédimentation croît avec θ . Le modèle théorique proposé a rendu compte de ces résultats.

Bien que la sédimentation soit un sujet classique, de nombreux aspects fondamentaux sont encore à étudier. L'étude de l'effet Boycott devrait permettre de proposer aux industriels des méthodes simples et énergétiquement peu coûteuses pour la séparation de différents constituants d'une suspension.

Bibliographie

- 1/ Acrivos, Herbolzheimer, J. Fluid Mech., 92, 435 (1979)
- 2/ Davis, Acrivos, Annu. Rev. Fluid Mech., 17, 91 (1985)
- 3/ Herbolzheimer, Acrivos, J. Fluid Mech., 108, 485 (1981)
- 4/ Snabre, Mills, Casses, Recent Progress in Fluidization (1991)
- 5/ Toyama, Dobashi, Sakanishi, Oka, Japanese Journal of Applied Physics, 29, 453 (1990)
- 6/ Ungarish, J. Fluid Mech., 193, 27 (1988)
- 7/ Zahavi, Rubin, Ind. Eng. Chem., Process Dev, 14, 34 (1975)

HYDRODYNAMIQUE ET STRUCTURATION DE SUSPENSIONS MACROSCOPIQUES SOUS CISAILLEMENT ALTERNATIF*

P. GONDRET, L. PETIT

Laboratoire de Physique - URA CNRS 1325
Ecole Normale Supérieure de Lyon 46, Allée d'Italie 69007 LYON

*cette étude bénéficie de l'aide du C.N.E.S. par l'intermédiaire du contrat n°92/CNES/0267

Introduction.

Les suspensions sont des systèmes complexes et leur comportement macroscopique est étroitement lié à leur structure microscopique. Les études sur ces systèmes sont menées à la fois sur le plan théorique, par des simulations numériques et par des expériences.

Le traitement de ces systèmes d'un point de vue théorique se heurte à des difficultés de convergence des intégrales dues à la longue portée des interactions hydrodynamiques et au grand nombre de particules. Des pas importants via des théories statistiques ont pourtant été faits pour combler le trou entre la description microhydrodynamique et le comportement macroscopique des suspensions [1].

Les simulations numériques dynamiques du comportement de suspensions concentrées de sphères dures browniennes ou non doivent prendre en compte les interactions à plusieurs corps ainsi que la lubrification, mais permettent souvent de fournir des informations à la fois sur la microstructure (fonction de distribution, vitesses des particules...) et sur le comportement rhéologique macroscopique (coefficient de diffusion, viscosité...) [2].

A côté des mesures rhéologiques macroscopiques classiques (mesures des contraintes en fonction du taux de cisaillement ...), des études expérimentales font appel à la diffraction de la lumière ou des neutrons [3,4], ou bien à l'observation directe des particules suivie d'analyses individuelles ou statistiques de leur comportement (formation de doublets, triplets, amas...) [5,6,7] pour obtenir des renseignements sur la microstructure.

De nombreuses études ont été menées sur des suspensions colloïdales. Elles montrent l'importance du nombre de Péclet (Pe) dans le comportement de ces suspensions: l'application d'un cisaillement induit la formation de structures plus ou moins ordonnées selon la valeur du taux de cisaillement. Ainsi, le comportement rhéofluidifiant à faible Pe est attribué à la disparition de la contribution brownienne à la viscosité, et le comportement rhéoépaississant à grand Pe est attribué à la formation de gros amas [8]. L'observation de la dilatance (pic dans la viscosité) à forte concentration et fort taux de cisaillement a également été corrélée avec le passage d'une structure en couches parallèles bidimensionnelles de réseau triangulaire à un arrangement amorphe compact tridimensionnel [9].

Les études sur les suspensions macroscopiques (particules non colloïdales) sont moins nombreuses. Ces suspensions présentent pourtant également des anisotropies induites par écoulement qui invalident l'hypothèse selon laquelle elles puissent être considérées comme des fluides newtoniens [7].

Dans un premier volet nous présenterons le système expérimental de cisaillement permettant en parallèle l'observation directe des particules dans le fluide, la diffraction laser locale ou globale de la suspension, et la mesure de la viscosité. Dans un deuxième volet nous présenterons les résultats de notre étude sur des suspensions de particules macroscopiques en discutant l'effet d'un cisaillement rectiligne alternatif de Couette plan sur l'organisation

spatiale et temporelle des particules puis en discutant l'effet de la distribution en tailles des particules sur le comportement de la suspension. Enfin nous présenterons les conclusions et les développements futurs de nos études.

I. Descriptif expérimental.

L'appareil utilisé est un appareil original développé en 1987 à l'ESPCI de Paris [10]. Bien qu'il ait subi quelques modifications, son principe reste le même (fig.1). Une excitation harmonique de pulsation ω délivrée par un générateur de signaux BF est appliquée via un amplificateur audio à un vibreur électromagnétique. Ce vibreur transmet son mouvement (amplitude A) à la plaque supérieure d'une cellule comportant deux plaques parallèles distantes de d. Cette cellule contient la suspension soumise ainsi à un écoulement alternatif

de Couette plan de taux de cisaillement $G = \frac{A\omega}{d}$, dans la mesure où $\delta > d$ ($\delta = \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}$ est la profondeur de pénétration visqueuse). Une détection synchrone permet de mesurer le déphasage entre le courant d'excitation (force appliquée à la plaque) et le signal délivré par un accéléromètre solidaire de la plaque (déplacement de la plaque); ce déphasage est directement proportionnel à la viscosité de la suspension via des paramètres géométriques:

$$\eta = \frac{m\omega d}{S} \frac{Y}{X}$$

m: masse de la partie oscillante

S: Surface des plateaux

X: partie en phase

Y: partie en quadrature

Cette expression n'est valable que dans le cas où la fréquence de résonance ω_0 du système est petite devant la fréquence ω d'excitation : $\omega_0 \ll \omega$.

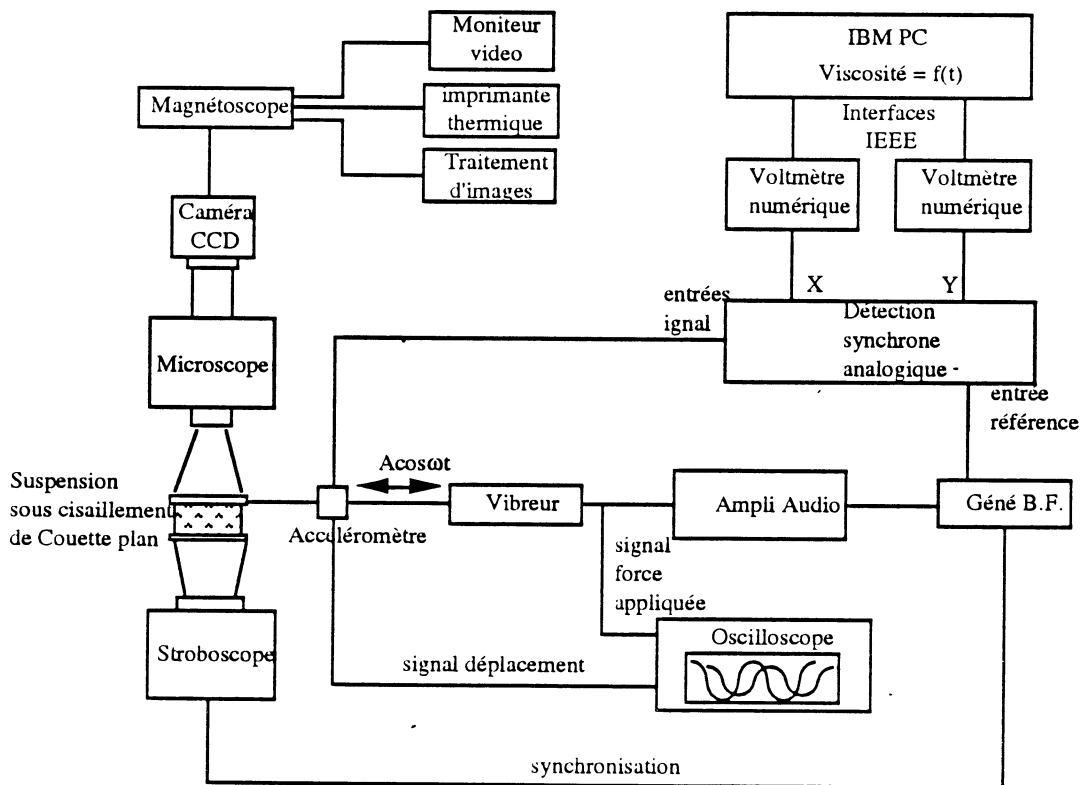


Fig. 1 - Schéma synoptique du dispositif expérimental de cisaillement: observation directe et mesure de viscosité (le dispositif de diffraction n'est pas représenté).

Les plateaux utilisés sont des plateaux en verre permettant la transmission de la lumière. Une observation directe des particules est possible par l'intermédiaire d'un microscope optique et d'un éclairage au stroboscope synchronisé à la fréquence d'excitation du système; cet éclairage pulsé permet de s'affranchir du mouvement de base des particules pour ne révéler que les mouvements irréversibles de migration et de dérive révélateurs d'interactions. La formation de figures de diffraction lumineuse locales ou globales est possible par la traversée de la suspension par un faisceau laser agrandi et épuré, de largeur variable. Les figures de diffraction, renseignant quant à la structure interne de la suspension, peuvent être suivies par le même système vidéo que ci-dessus en vue d'une analyse précise.

Les suspensions modèles utilisées sont obtenues à partir de particules macroscopiques sphériques solides et d'un fluide visqueux.

Les particules sont des billes de verre (Potters Ballotini) triées par tamisage mécanique. La qualité du tamisage est importante quant à la distribution finale en tailles. Les particules présentent une bonne sphéricité et un bon état de surface (rugosité très faible par rapport au diamètre, non visible en microscopie optique). La densité de ces billes est de $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$ et les diamètres de quelques dizaines de microns.

Le fluide utilisé est une huile silicone (RV5000 de Rhône-Poulenc à base de polydiméthylsiloxanes) de densité $\rho=0,97 \text{ g.cm}^{-3}$ et de viscosité $\eta=\rho\nu=50\text{Po}$. Ce fluide n'est pas hygroscopique (\Rightarrow pas de variation de densité ni de viscosité au contact de l'air) et présente une faible variation de viscosité avec la température. Dans le domaine des taux de cisaillement utilisés ($G < 500 \text{ s}^{-1}$), ce fluide est newtonien.

Les deux paramètres sans dimensions caractéristiques de l'écoulement sont:

$$\text{Le nombre de Reynolds } Re = \frac{Ga^2}{\nu} = 10^{-3}$$

(construit sur la taille des particules)

G : taux de cisaillement

a : diamètre des particules

$$\text{Le nombre de Péclet } Pe = \frac{Ga^3}{kT} = 10^{10}$$

ν : viscosité cinématique

La valeur de Re nous place dans le domaine de prédominance des effets visqueux sur les effets inertiels et celle de Pe dans le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques sur les interactions browniennes. Nous pouvons d'autre part légitimement négliger les interactions de Van der Waals et les interactions électrostatiques entre particules compte tenu des tailles des particules ($a \gg 1\mu$). Nous pouvons donc conclure que, dans notre problème, les interactions hydrodynamiques interviennent de manière prépondérante.

II. Résultats expérimentaux.

II.1. Structuration sous cisaillement.

Le cisaillement s'effectue à la fréquence $f=200\text{Hz}$, avec une amplitude A de vibration de quelques dizaines de microns et une distance d entre plateaux de quelques centaines de microns, ce qui donne un cisaillement G de l'ordre de 100 s^{-1} .

Les figures 2(a) à 2(d) montrent l'évolution d'une suspension monodisperse avant et après cisaillement tant en vues directes qu'en figures de diffraction. La figure 2(a) montre une suspension avant cisaillement à l'état désordonné. On remarque l'existence d'amas de plus ou moins grande taille qui se manifestent par des taches sombres sur la photo. La figure de diffraction qui lui est associée (fig. 2(b)) fait apparaître une tache claire isotrope (dont la taille est inversement proportionnel à la taille des particules), montrant l'absence d'ordre tant à courte qu'à grande distance. La figure 2(c) montre la suspension ordonnée un cisaillement de quelques minutes. On voit clairement une organisation des particules en lignes perpendiculaires à la direction du mouvement d'excitation. Ces lignes sont parallèles entre elles et séparées d'une fraction de diamètre de particules. Au sein d'une ligne, les particules sont au contact. Ce que l'on ne peut voir sur cette photo mais facilement au microscope est

l'organisation en couches parallèles aux plaques; ces couches à l'intérieur desquelles se forment les lignes de particules sont aussi séparées d'une fraction de diamètre de particule. La figure de diffraction correspondante est la figure 2(d); on remarque, mis à part la rémanence des anneaux de diffraction relatifs à une particule, la présence marquée de taches alignées relatives à la structuration en lignes et dont l'écartement est inversement proportionnel à l'écartement moyen entre lignes. L'organisation observée après cisaillement est schématisée sur la figure 3.

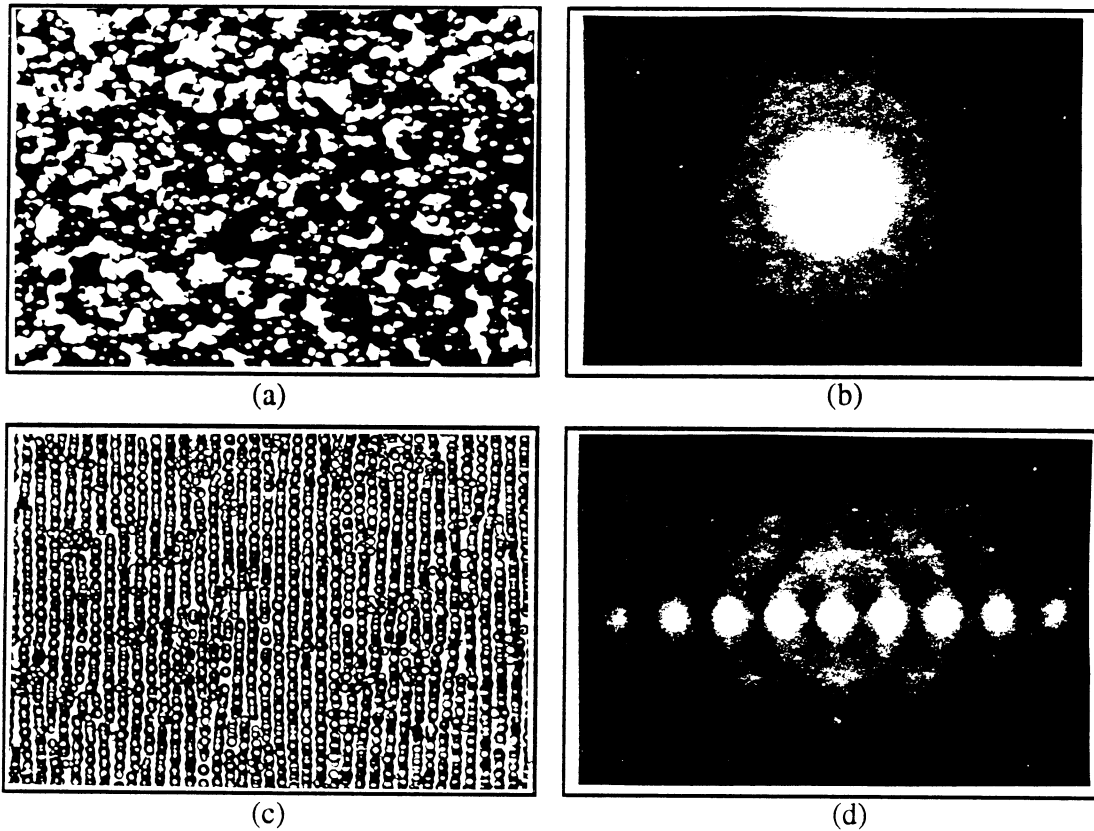


Fig. 2 - Suspension monodisperse $\Phi=30\%$ avant cisaillement (a) et (b) et après 15 minutes de cisaillement (c) et (d): observations directes (a) et (c) et figures de diffraction (b) et (d).

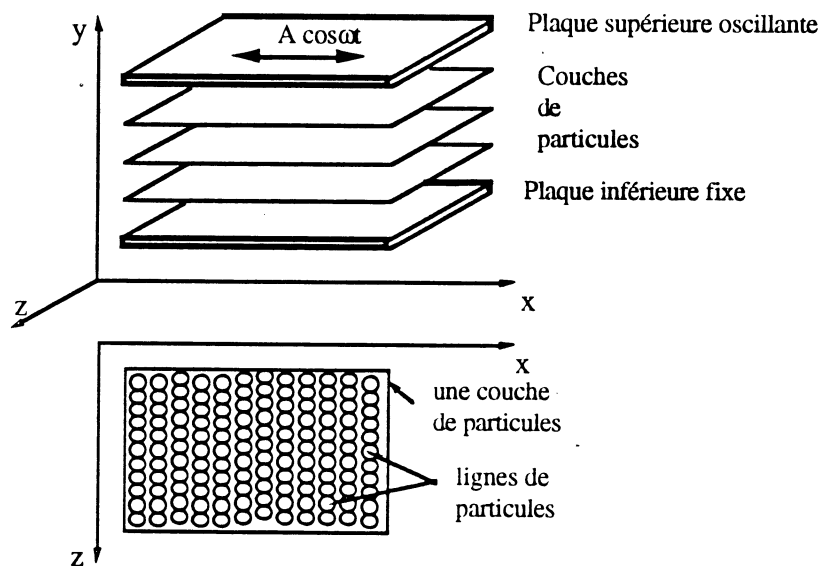


Fig. 3 - Schéma de l'organisation des particules, en couches parallèles aux plaques et, dans les couches, en lignes perpendiculaires à la direction du cisaillement.

La structuration des particules sous l'effet du cisaillement s'accompagne d'une diminution significative de la viscosité de la suspension (fig. 4). Cette diminution indique que le système évolue vers une structure où il minimise les interactions interparticulaires sources de dissipation. A partir de cette courbe, il est possible de dégager 3 paramètres caractéristiques:

- la viscosité relative aux temps courts η_0 , représentative de la suspension à l'état désordonné avant cisaillement,
- la viscosité relative aux temps longs η_∞ , représentative de la suspension à l'état plus ou moins ordonné après cisaillement,
- la diminution relative de viscosité $\frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\eta_0 + \eta_\infty}$, représentative de l'importance de la structuration.

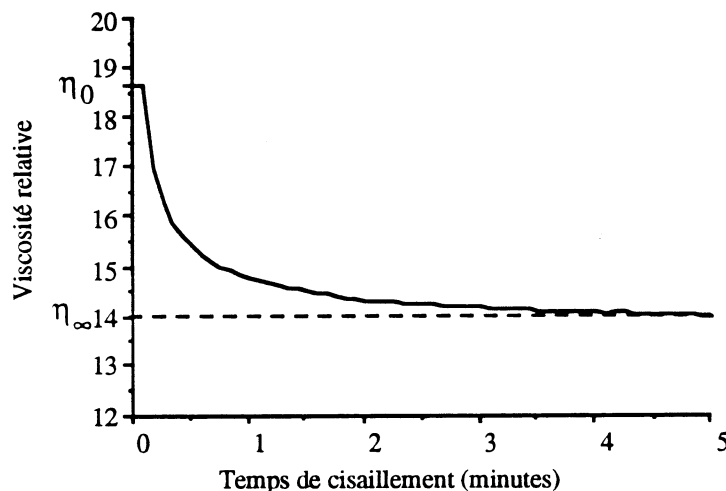


Fig. 4 - Courbe typique de variation temporelle de la viscosité relative d'une suspension sous cisaillement.

La structuration s'effectue sur un temps de l'ordre de quelques minutes que l'on peut comparer aux différents temps caractéristiques du système; ce temps est :

- très supérieur à la période de cisaillement $t_p = \frac{1}{f} = \frac{2\pi}{\omega} \approx qq \text{ ms}$
- très supérieur au temps de diffusion de la perturbation de vitesse sur une taille de particule $t_d \approx \frac{a^2}{\nu} \approx qq \text{ ms}$
- supérieur au temps de migration particulaire visqueuse induit par le cisaillement ^[11] sur une taille de particule $t_m \approx \frac{1}{\Phi^2 G} \approx 0,1 \text{ s}$
- de l'ordre du temps de migration inertielle sur une taille de particule $t_i \approx \frac{1}{G \text{ Re}} \approx qq \text{ min}$

Sous l'effet du cisaillement les particules sont animées d'un mouvement de rotation et induisent à leur tour un écoulement, dit "secondaire", d'origine inertielle: centrifuge répulsif dans leur plan équatorial et, par conservation de la matière, attracteur selon leur axe de rotation; cet écoulement explique qualitativement la formation des lignes de particules au contact et l'écartement de ces lignes entre elles ^[12].

L'importance de cet écoulement secondaire inertiel V^1 par rapport à l'écoulement de base V^0 est mesuré par $Re : V = V^0 + Re V^1$. Ces effets inertiels, a priori négligeables compte tenu de la faible valeur de Re , sont révélés par l'écoulement alternatif. L'écoulement de base donne des effets nuls en moyenne sur des temps longs devant la période d'oscillation t_p , tandis que les effets inertiels sont de moyenne temporelle non nulle et deviennent importants

car ils sont cumulés sur un grand nombre de périodes; ceci explique que le temps de structuration soit de l'ordre de t_f .

Dans les suspensions colloïdales, il semble que l'arrangement des particules en couches parallèles ne se réalise qu'en présence d'interactions répulsives électrostatiques et non pas dans le cas d'une simple interaction de sphères dures [13]. Dans notre cas, les interactions hydrodynamiques relatives à des champs de vitesses centrifuges autour des particules joueraient ce rôle répulsif responsable de la mise en couches.

II.2. Effet de la distribution en taille.

La viscosité d'une suspension dépend de nombreux paramètres. Deux de ces paramètres sont étroitement liés à la distribution en tailles des particules constituant la suspension, et ont une importance toute particulière dans notre étude :

- (α) l'importance de la structuration sous écoulement,
- (β) la valeur de la fraction volumique de compactage maximal ϕ_{\max} (la divergence de la viscosité au voisinage de ϕ_{\max} est en effet très sensible à ϕ_{\max}).

La présentation du phénomène de structuration faite au paragraphe précédent, correspondait à une distribution en tailles de particules de type monodisperse. La qualité de la structuration étant étroitement liée à la finesse de cette distribution, nous avons étudié plus précisément l'influence de cette distribution sur la rhéologie du système, en réalisant des suspensions bidisperses et polydisperses :

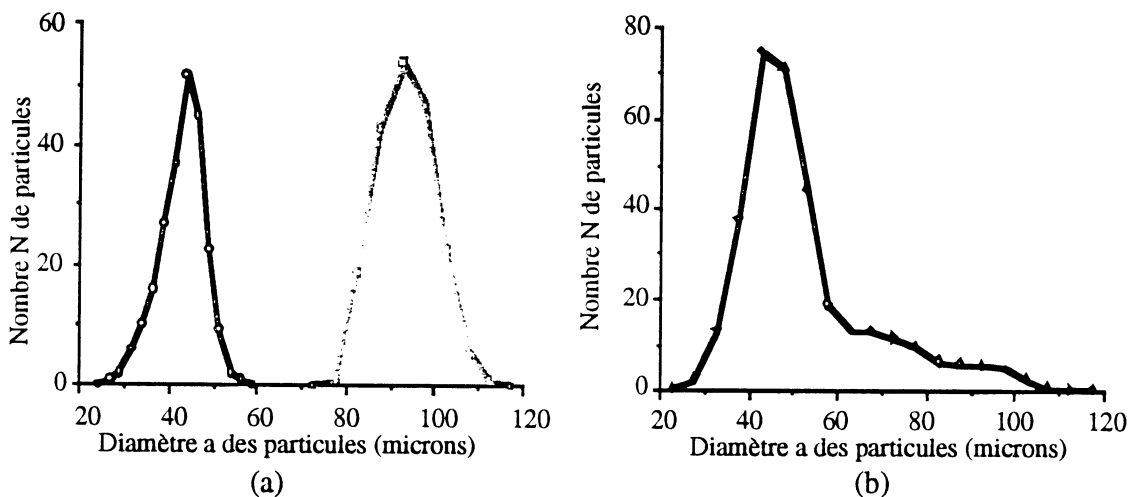


Fig. 5 - (a) Distributions monodisperses de 45 et 90 microns et (b) polydisperse.

Nous allons tout d'abord présenter les résultats de l'étude menée sur des suspensions bidisperses.

Dans un réseau compact de billes monodisperses, l'interstice le plus grand présente une taille dans le rapport 0.412 [14]; le rapport 0.5 présente alors un bon compromis en vue de gêner au maximum la structure de base tout en évitant un recouvrement des distributions. Par le choix de ce rapport de tailles, notre étude s'oppose à d'autres travaux portant sur des distributions bimodales de particules, c'est à dire deux distributions de tailles très différentes; les deux fractions se comportent alors indépendamment l'une de l'autre, la fraction colloïdale étant responsable de la dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement (comportement non-newtonien), la fraction des grosses augmentant simplement la viscosité à travers les interactions hydrodynamiques [15]. Il a d'autre part été montré que pour des rapports inférieurs à seulement 0.1, les petites particules se comportent vis-à-vis des grosses comme un fluide [16].

Les suspensions bidisperses étudiées ici sont des suspensions de fraction volumique totale Φ_{tot} constante obtenues par mélange en proportions variables des deux distributions

monodisperses de diamètres moyens 45 et 90 microns : $\Phi_{tot}=\Phi_{45}+\Phi_{90}=cte=30\%$ avec $\Phi_{45}=k\Phi_{90}$ et k variable. Les deux distributions monodisperses sont représentées sur la figure 5(a) : la statistique de la distribution en tailles des particules a été réalisée par analyse et traitement d'images.

A cette concentration de 30%, le paramètre de compactage (β) va être très faible et négligeable devant le paramètre de structuration (1) :

- la viscosité relative aux temps courts (avant cisaillement) est sensiblement la même quelles que soient les proportions relatives des deux espèces de particules (cf fig. 6, courbe $\eta_0(\Phi_{45},\Phi_{90})$),

- la viscosité relative aux temps longs (après cisaillement) est d'autant plus faible que l'on se rapproche de la monodispersité (l'espèce de plus en plus prépondérante dictant alors de plus en plus la période spatiale de la structure) et semble présenter un maximum pour des fractions volumiques égales des deux espèces et non pas des nombres égaux de particules ($\Phi_{45}=\Phi_{90} \Rightarrow N_{45}=8N_{90}$) : l'ajout de grosses particules est plus perturbant pour la structuration des petites particules que l'inverse (cf fig. 6, courbe $\eta_\infty(\Phi_{45},\Phi_{90})$). Cette constatation est en accord avec les photographies (fig. 9) montrant l'organisation spatiale des particules des différentes suspensions après cisaillement.

Par comparaison, il est intéressant de citer une autre étude [17], dans laquelle le paramètre structuration (α) est au contraire négligeable devant le paramètre compactage (β) : les mesures viscosité de suspensions bidisperses très concentrées ($\approx 60\%$) par un viscosimètre à orifice montrent un minimum pour environ 40% de petites particules, au lieu du maximum que nous observons pour environ 50% de petites particules. (L'écoulement purement élongationnel créé par le viscosimètre à orifice n'induit pas de structuration de particules.)

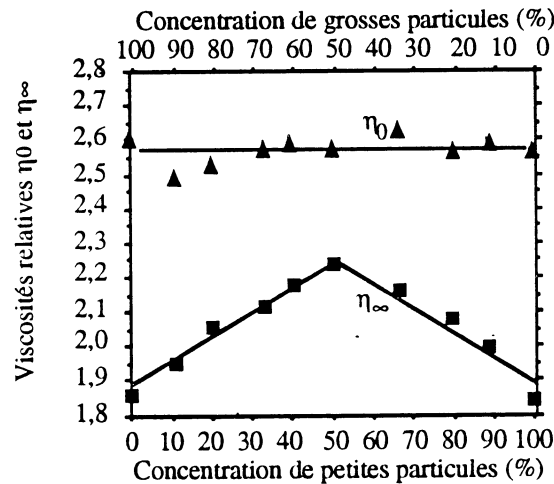


Fig. 6 - Evolution des viscosités relatives aux temps courts (▲) et aux temps longs (■) d'une suspension bidisperse de fraction volumique totale $\phi=30\%$ en fonction de la proportion relative des deux tailles de particules.

Nous présentons à présent l'étude comparative des comportements rhéologiques en fonction de la concentration pour des suspensions monodisperses, bidisperses telles que $\Phi_{45}=\Phi_{90}$, et

polydisperses telles que (fig. 5(b)) $\Phi = \int_{20}^{120} \frac{d\Phi}{da} da$ avec $\frac{d\Phi}{da}=cte \Rightarrow \frac{dN}{da} \neq cte$. La distribution

bidisperse a été choisie en fonction des résultats de l'étude précédente (fig. 6), en vue de perturber le plus possible la structuration. La distribution polydisperse telle que $\frac{d\Phi}{da}=cte$ a été

réalisée comme transposition de la distribution bidisperse telle que $\Phi_{45}=\Phi_{90}$: fraction volumique constante en fonction de la taille.

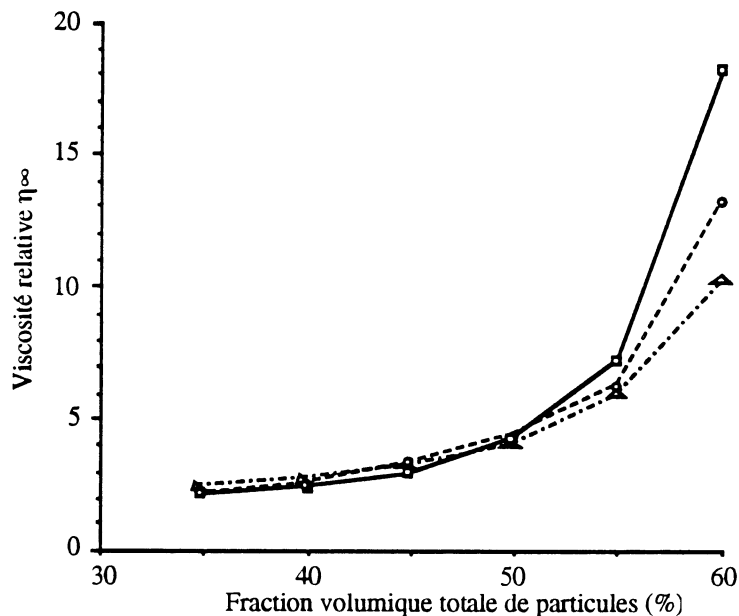


Fig. 7 - Evolution de la viscosité relative aux temps longs de suspensions mono (\square), bi (\triangle) et polydisperses (\circ) en fonction de la concentration.

Les résultats expérimentaux montrent que (pour plus de clarté, la figure 7 ne comporte que les résultats obtenus pour des fractions volumiques totales supérieures à 30%) :

- à faible concentration (0%-10%), les courbes des trois types de suspensions sont confondues à la précision près de nos mesures, le paramètre de compactage (β) étant très faible et le paramètre de structuration (α) faible;
- à concentration volumique moyenne et forte (10%-50%), les viscosités des suspensions bi et polydisperse sont supérieures à la viscosité de la suspension monodisperse, le paramètre de structuration (α) étant prépondérant par rapport au paramètre de compactage (β);
- à très forte concentration volumique (50%-60%), la viscosité de la suspension monodisperse devient supérieure aux viscosités des suspensions bi et polydisperses, celle de la suspension étant la plus faible; à ces concentrations, le paramètre de compactage (β) prend le pas sur le paramètre de structuration (α).

Lorsque le paramètre de structuration (α) n'intervient pas, la courbe correspondant aux suspensions bidisperses se trouve au-dessous de celle correspondant aux suspensions monodisperses, quelle que soit la fraction volumique totale [17].

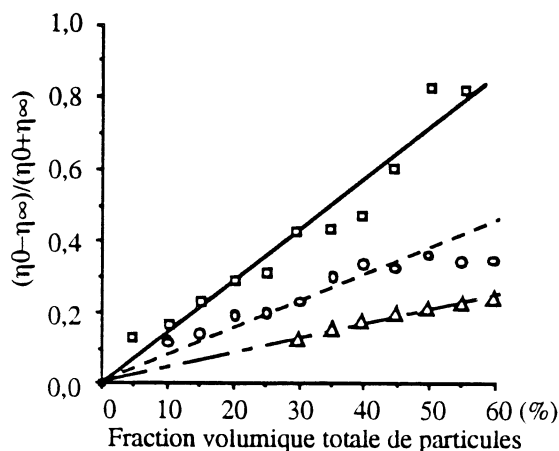


Fig. 8 - Evolution de la diminution relative de viscosité de suspensions mono (\square), bi (\triangle) et polydisperses (\circ) en fonction de la concentration.

La structuration des suspensions, quelle que soit leur distribution en tailles, est d'autant meilleure que la concentration est élevée (fig. 8): les interactions hydrodynamiques sont d'autant plus fortes que la distance entre particules est plus petite. D'autre part nous pouvons constater, qu'à concentration fixée, dans tout le domaine de concentration, la suspension monodisperse présente la meilleure structuration et que la suspension bidisperse se structure moins bien que la suspension polydisperse : la gêne de la structuration par une population bidisperse de tailles dans le rapport 0.5 et de volumes égaux est bien maximale.

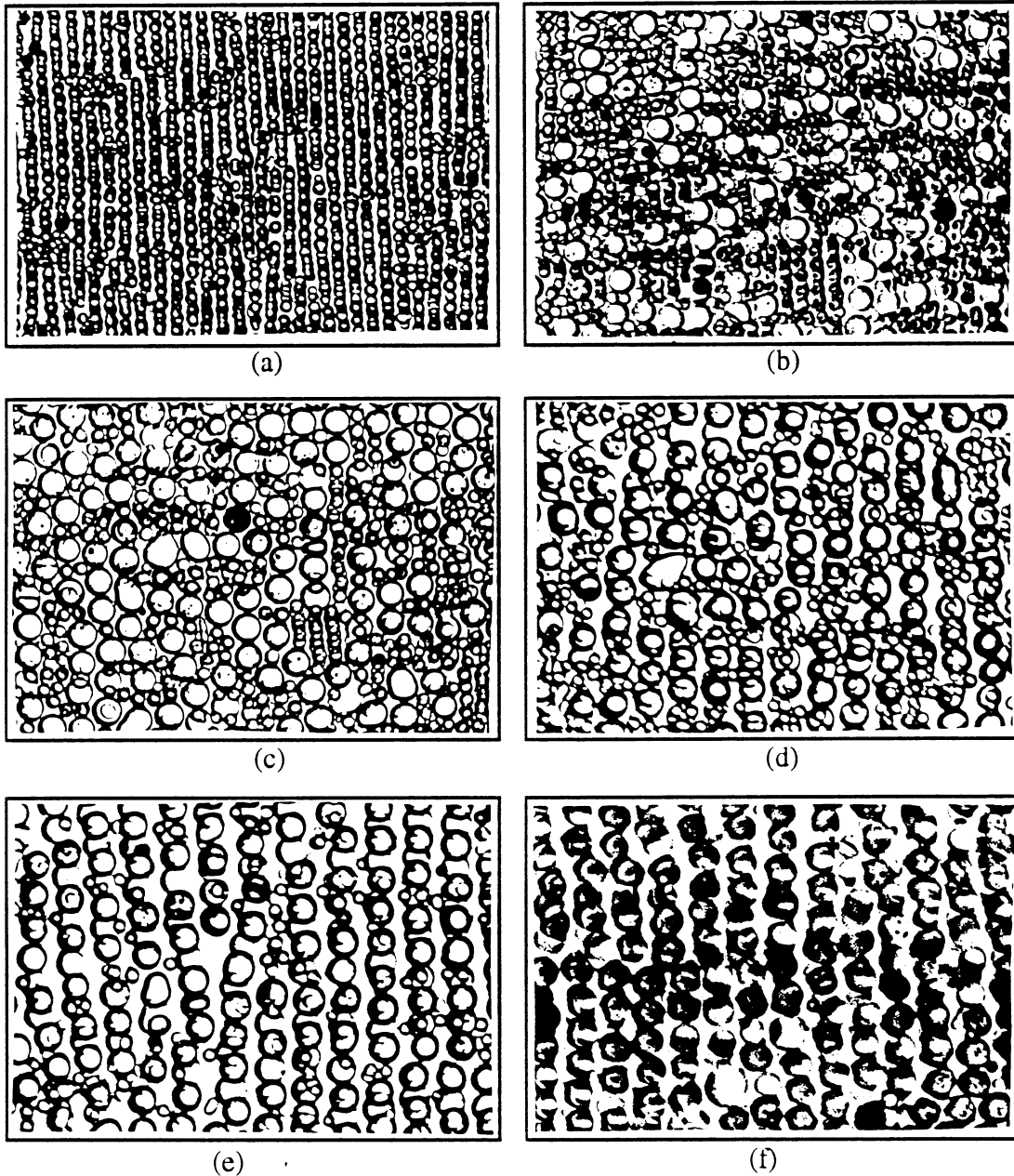


Fig. 9 - Evolution de la structuration sous cisaillement de suspensions bidisperses (45 et 90 microns) en fonction des proportions relatives variables de petites et de grosses particules à concentration volumique totale constante $\Phi_{tot} = \Phi_{45} + \Phi_{90} = 30\%$.

- | | |
|--|--|
| (a) $\Phi_{90} = N_{90} = 0$ | (b) $\Phi_{90} = \Phi_{45}$ et $N_{90} = 1/8N_{45}$ |
| (c) $\Phi_{90} = 2\Phi_{45}$ et $N_{90} = 1/4N_{45}$ | (d) $\Phi_{90} = 4\Phi_{45}$ et $N_{90} = 1/2N_{45}$ |
| (e) $\Phi_{90} = 8\Phi_{45}$ et $N_{90} = N_{45}$ | (f) $\Phi_{45} = N_{45} = 0$ |

Conclusions et perspectives.

Il est montré dans cette étude qu'une structuration de particules macroscopiques au sein d'une suspension sous cisaillement s'effectue sous l'effet des seules interactions hydrodynamiques. Cette structuration s'effectue sur des temps longs, par cumulation de petits effets inertiels, et entraîne une diminution appréciable de viscosité. La structuration se fait d'autant mieux que la distribution est monodisperse et que la suspension est concentrée. Lorsque la concentration est très forte, la modification de la compacité maximale par la forme de la distribution est prépondérante par rapport à l'importance de la structuration, quant à la valeur de la viscosité. Les suspensions bidisperses de rapport de taille 0.5 ne donnent pas naissance à une structure de type cristal binaire, ni à une ségrégation des deux espèces de particules, mais plutôt à une amorphisation de la structure pour des mélanges contenant des volumes égaux des deux espèces de particules.

Des travaux ont montré l'influence de la nature du fluide dans l'arrangement de particules macroscopiques: lignes perpendiculaires ou parallèles à la direction du cisaillement de Couette plan selon que le fluide est newtonien ou viscoélastique [18], ou bien en anneaux concentriques dans un cisaillement de Couette cylindrique seulement dans un fluide non-newtonien et présentant des contraintes normales [19]. Le même phénomène [18] a été observé dans nos expériences [12] et il conviendra de faire des études plus systématiques notamment sur la nature du fluide en faisant intervenir l'importance relative des effets viscoélastiques par rapport aux effets inertiels.

Bibliographie

- [1] HERCZYNSKI R., PIENKOWSKA I. - Toward a statistical theory of suspension. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1980, vol. 12, pp. 237-269.
- [2] BRADY J.F., BOSSIS G. - The rheology of concentrated suspensions of spheres in simple shear flow by numerical simulation. *Journal of Fluid Mechanics*, 1985, vol.155, pp. 105-129.
- [3] ACKERSON B.J., VAN DER WERFF J., DE KRUIF K. - Hard sphere dispersions: small wavevector structure factor measurements in a linear shear flow. *Physical Review A*, 1988, vol. 37, p. 4819.
- [4] TOMITA M., VAN DE VEN T.G.M. - The structure of sheared ordered lattices. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1984, vol. 99, n° 2, pp.374-385.
- [5] DARABANER C.L., MASON S.G. - Particle motions in sheared suspensions XXII: Interactions of rigid spheres (experimental). *Rheologica Acta*, 1967, vol. 6, pp. 273-284.
- [6] CAMOIN C., BOSSIS G., GUYON E., BLANC R., BRADY J.F. - Suspensions modèles à deux dimensions. *Journal de Mécanique Théorique et Appliquée*, 1985, n° spécial, pp. 141-164.
- [7] HUSBAND D.M., GADALA-MARIA F. - Anisotropic particle distribution in dilute suspensions of solid spheres in cylindrical Couette flow. *Journal of Rheology*, 1987, vol. 31(1), pp. 95-110
- [8] BOSSIS G., BRADY J.F. - Self diffusion of Brownian particules in concentrated suspensions under shear. *Journal of Chemical Physics*, 1987, vol. 87, n° 9, pp. 5437-5448.
- [9] HOFFMAN R.L. - Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. Part II. Theory and experimental tests. *Journal of Colloids and Interface Science*, 1974, vol. 46, n° 3, pp.491-506.
- [10] NOETINGER B., PETIT L., GUAZELLI E., CLEMENT M. - Réalisation d'une cellule à cisaillement elliptique. *Revue de Physique Appliquée*, 1987, vol. 22, pp. 1025-1032
- [11] LEIGHTON D., ACRIVOS A. - The shear-induced migration of particles in concentrated suspensions. *Journal of Fluid Mechanics*, 1987, vol. 181, pp. 415-439.
- [12] PETIT L., NOETINGER B. - Shear-induced structures in macroscopic dispersions. *Rheologica Acta*, 1988, vol. 27, pp. 437-441.
- [13] PETIT L. - Ecoulement et mises en structure de suspensions macroscopiques. *Annales de Physique Françaises*, 1991, vol. 16, pp. 155-191
- [14] HUDSON D.R. - Density and packing in an aggregate of mixed spheres. *Journal of Applied Physics*, 1949, vol. 20, pp. 154-162.
- [15] SENGUN M.Z., PROBSTEIN R.F. - Bimodal model of slurry viscosity with application to coal-slurries. Part 1. Theory and experiment. *Rheologica Acta*, 1989, vol. 28, pp. 382-393 .
- [16] FIDLERIS V., WHITMORE R.L. - The physical interaction of spherical particles in suspensions. *Rheologica Acta*, 1961, vol. 1, n° 4-6, pp. 573-580.
- [17] CHONG J.S., CHRISTIANSEN E.B., BAER A.D. - Rheology of concentrated suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, 1971, vol. 15, pp. 2007-2021.
- [18] MICHELE J., PÄTZOLD R., DONIS R. - Alignment and agregation effects in suspensions of spheres in non-newtonian media. *Rheologica Acta*, 1977, vol. 16, pp.317-321.
- [19] HIGHGATE D.J., WHORLOW R.W. - End effect and particle migration effects in concentric cylinder geometry. *Rheologica Acta*, 1969, vol. 8, n°2, pp. 142-151.

MODELISATION DE LA FORCE D'ATTRACTION ENTRE PARTICULES DANS UN FLUIDE ELECTORRHEOLOGIQUE

J.N. FOULC, P. ATTEN, N.J. FELICI

CNRS - Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques associé à
l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
B.P. 166 - 38042 GRENOBLE Cédex 9

Résumé : Nous abordons le problème de l'interaction entre particules dans un fluide électrorhéologique en remarquant, qu'en champ continu, la distribution du champ électrique dans le fluide est contrôlée par les propriétés de conduction des particules solides et du liquide porteur. L'expérience sur un modèle à grande échelle comprenant une sphère en matériau très légèrement conducteur plongée dans un liquide nettement plus résistant révèle la présence de deux régimes de variation de la force d'attraction sphère/plan, en fonction de l'amplitude du champ électrique. Une analyse simplifiée prenant en compte le caractère non linéaire de la conduction du liquide sous champ intense conduit à une estimation de la force en fonction du champ électrique appliqué et du rapport Γ des conductivités des particules solides et du liquide.

1. Introduction

Mis en évidence dans les années quarante par Winslow [1], l'effet électrorhéologique (ER) suscite depuis quelques années un regain d'intérêt, à la fois scientifique (compréhension du phénomène) [2,3], technologique (élaboration de fluides ER plus performants) [4,5], et pratique (conception et mise en oeuvre de dispositifs ER) [6-7]. Les fluides ER sont des suspensions concentrées composées de particules solides (taille 1 à 20 μ m) et de liquide diélectrique. Les propriétés rhéologiques de ces fluides sont considérablement modifiées lorsqu'on les soumet à un champ électrique de quelques kV/mm. Le comportement de ces fluides dépend aussi des contraintes mécaniques qui leur sont imposées : les deux situations (avec écoulement ou sans écoulement) sont à envisager. Pour des faibles cisaillements, les particules se structurent en fibres, le fluide prend l'apparence d'un gel solide et se caractérise par un module d'élasticité et une contrainte seuil τ_0 (limite d'écoulement). Pour des contraintes plus élevées ($\tau > \tau_0$), la "rupture" des fibres provoque l'écoulement du milieu, le fluide redevient liquide et se caractérise par sa viscosité. L'intérêt pratique des fluides ER est dû à la valeur élevée de leur contrainte seuil ($> k$ Pa) [8], à leur faible temps de réponse (de l'ordre de la ms) [9,10] et à leur totale réversibilité (l'effet ER disparaît lorsqu'on annule le champ électrique) [11].

S'il est généralement admis que les forces d'attraction entre particules sont d'origine électrique, les explications habituellement proposées (polarisation des particules induite par le champ et attraction dipolaire) ne permettent pas de retrouver les résultats donnés par l'expérience. Le calcul de la force d'attraction entre particules, obtenu à partir du

modèle du dipôle ponctuel [12], donne un résultat nettement inférieur (au moins un ordre de grandeur) à la valeur réellement mesurée et n'est pas applicable aux particules en contact.

Nous avons récemment proposé une nouvelle approche [13] basée sur la remarque qu'en champ continu, ou en champ alternatif basse fréquence, les propriétés de conduction du milieu (particules et liquide) imposent la répartition du champ électrique et par conséquent les forces électriques d'attraction entre particules.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons construit une maquette à grande échelle comportant une sphère en polyamide légèrement conducteur posée sur une électrode plane et plongée dans un liquide diélectrique. Nous présentons les résultats de la mesure de la force d'attraction entre sphère et électrode et proposons une analyse du phénomène qui prend en compte le rapport des conductivités des constituants et l'amplitude du champ électrique.

2. Rôle de la conduction

Sous tension continue ou sous tension alternative basse fréquence (temps de relaxation des matériaux inférieur à la période), les conductivités σ_L du liquide et σ_S des particules déterminent la répartition du champ électrique et donc la force électrique d'interaction entre particules. Nous avons montré [13] que l'attraction entre particules et la fibrillation du milieu (effet ER) ne peuvent se rencontrer que pour $\sigma_S > \sigma_L$. Une attention particulière doit être apportée sur le fait que la conductivité du liquide σ_L dépend fortement du champ électrique; par suite du phénomène de dissociation d'espèces neutres (paires d'ions) cette conductivité augmente lorsque le champ électrique atteint localement une valeur de l'ordre de 10 kV/mm. On peut ainsi montrer que pour $\sigma_S \gg \sigma_L$ (les particules sont pratiquement des équipotentielles) le champ électrique au voisinage du point de contact des particules est limité à une valeur E_{\max} dépendant des propriétés de conduction du liquide. Dans ces conditions, une première estimation de la force d'attraction F entre deux particules sphériques (σ_S) de rayon R , immergées dans un liquide (σ_L , permittivité ϵ_L) a donné [13] :

$$F = \pi R^2 \epsilon_L E_0 E_{\max} \quad (1)$$

où E_0 représente le champ électrique moyen appliqué.

On peut noter que la force F est proportionnelle à E_0 et non pas à E_0^2 comme le suggère l'électrostatique linéaire. Toutefois, pour des champs E_0 suffisamment faibles tels que le champ local dans le liquide n'atteint pas la valeur critique, la conductivité du liquide reste sensiblement constante et $F \propto E_0^2$.

3. Expérimentation - Résultats

Nous avons testé ce modèle sur un dispositif associant une sphère de 2 cm de diamètre en polyamide légèrement conducteur, et deux électrodes métalliques circulaires de diamètre 9 cm, distantes de 2,3 cm. La figure 1 représente la sphère réelle comportant un méplat métallisé de rayon $a=4$ mm. La position verticale de la cellule (sphère-électrodes) se règle manuellement et une balance électronique, dont le plateau est mécaniquement lié à la sphère, permet de mesurer la force d'attraction sphère/électrode (fig.2). Pour une tension appliquée nulle, on effectue le tarage de la balance en ayant préalablement réglé la position verticale de la cellule de sorte que la sphère immergée soit en contact, sans appui, avec l'électrode inférieure. La mesure de la force s'effectue de la

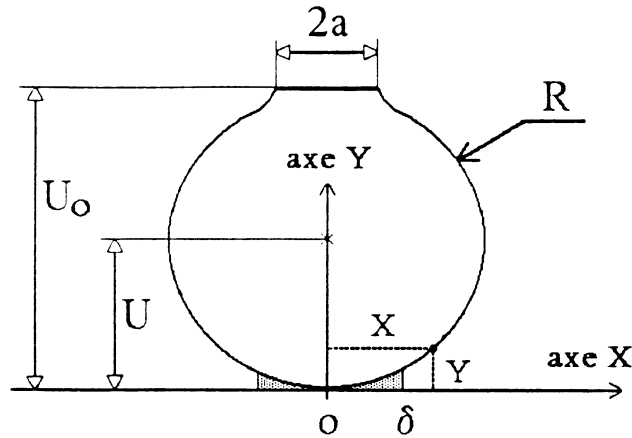


Fig. 1. Détail de la sphère réelle : présence d'un méplat métallisé, de rayon a . Définition des grandeurs et notations.

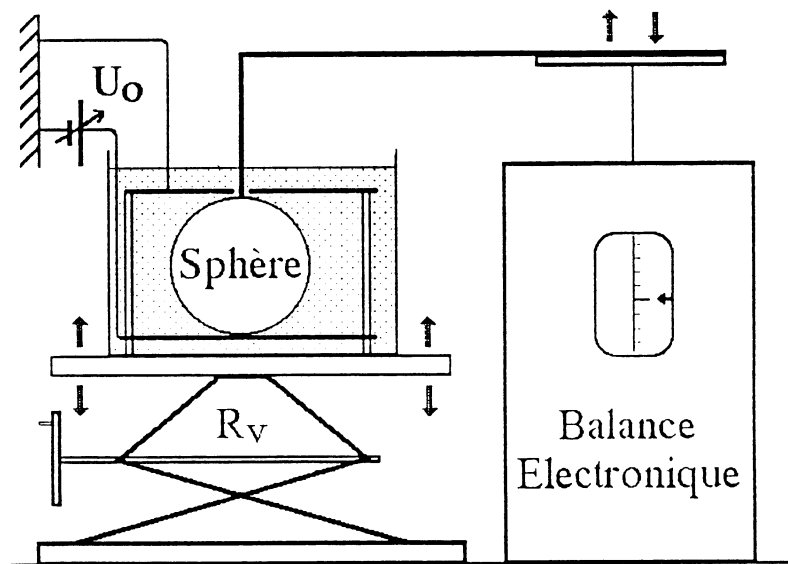


Fig. 2. Dispositif expérimental de la mesure de la force d'attraction entre une sphère et un plan.
 R_v : réglage (système à vis sans fin) de la position verticale de la cellule.

façon suivante : pour une tension continue U_0 donnée (alimentation Spellman 0-20kV), on descend très lentement la cellule en suivant l'évolution de la force et, juste avant le décollement de la sphère, on note la valeur maximale lue sur la balance; cette valeur est par définition égale à la force d'attraction sphère/électrode. La résolution de la mesure est de $2 \cdot 10^{-4}$ N pour $F < 10^{-2}$ N et de 10^{-3} N, au-delà. Les résultats présentés ont été obtenus avec des matériaux de caractéristiques suivantes : sphère (polyamide Hüls),

conductivité $\sigma_s = 5 \cdot 10^{-10}$ S/m; liquide diélectrique (huile Univolt 52 de Esso), conductivité $\sigma_L = 6 \cdot 10^{-13}$ S/m, permittivité $\epsilon_L = 2 \cdot 10^{-11}$ F/m. L'addition de sel AOT à l'huile Univolt permet de faire varier la conductivité du liquide sans modifier sa permittivité. La figure 3 représente la force F en fonction de la tension appliquée U_0 pour différentes valeurs du rapport des conductivités $\Gamma = \sigma_s / \sigma_L$. En remarquant que $E_0 \propto U_0$, et en admettant que $\Gamma \gg 1$ (courbes $\Gamma > 14,5$) on note la présence de deux régimes distincts : $F \propto U_0^2$ pour $U_0 < 1$ kV et $F \propto U_0$ pour $U_0 > 10$ kV, ce qui confirme, qualitativement, la loi de variation $F(E_0)$ du modèle précédent (1). Il est intéressant de représenter la force en fonction du rapport Γ pour différentes valeurs de U_0 (fig.4). Il apparaît que la force est faible et augmente rapidement avec Γ , pour $\Gamma < 10$ puis que cette force tend vers une valeur limite notable pour $\Gamma > 100$. Ceci confirme que l'effet ER ne peut avoir lieu que si le rapport de conductivités σ_s / σ_L est supérieur à un. Cette figure montre également un comportement asymptotique compatible avec la prédiction que $F \rightarrow 0$ quand $\Gamma \rightarrow 1$.

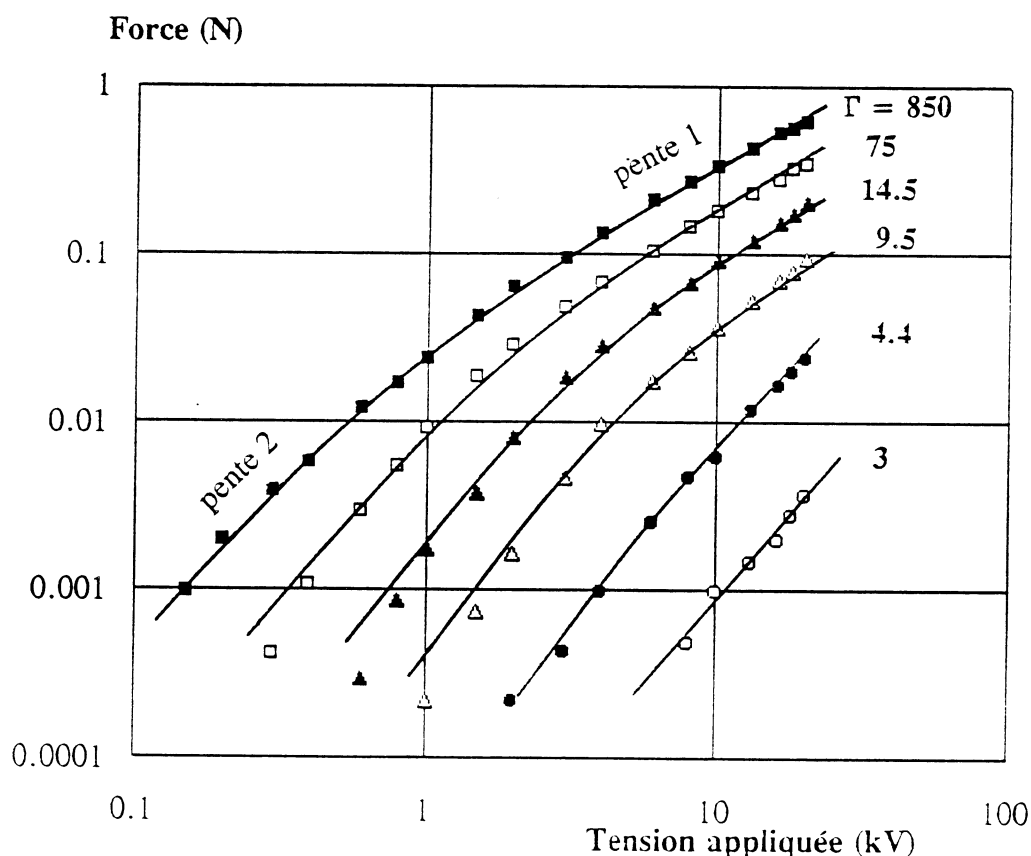


Fig. 3. Variation de la force d'attraction sphère-plan en fonction de la tension appliquée U_0 , pour diverses valeurs du rapport des conductivités Γ .

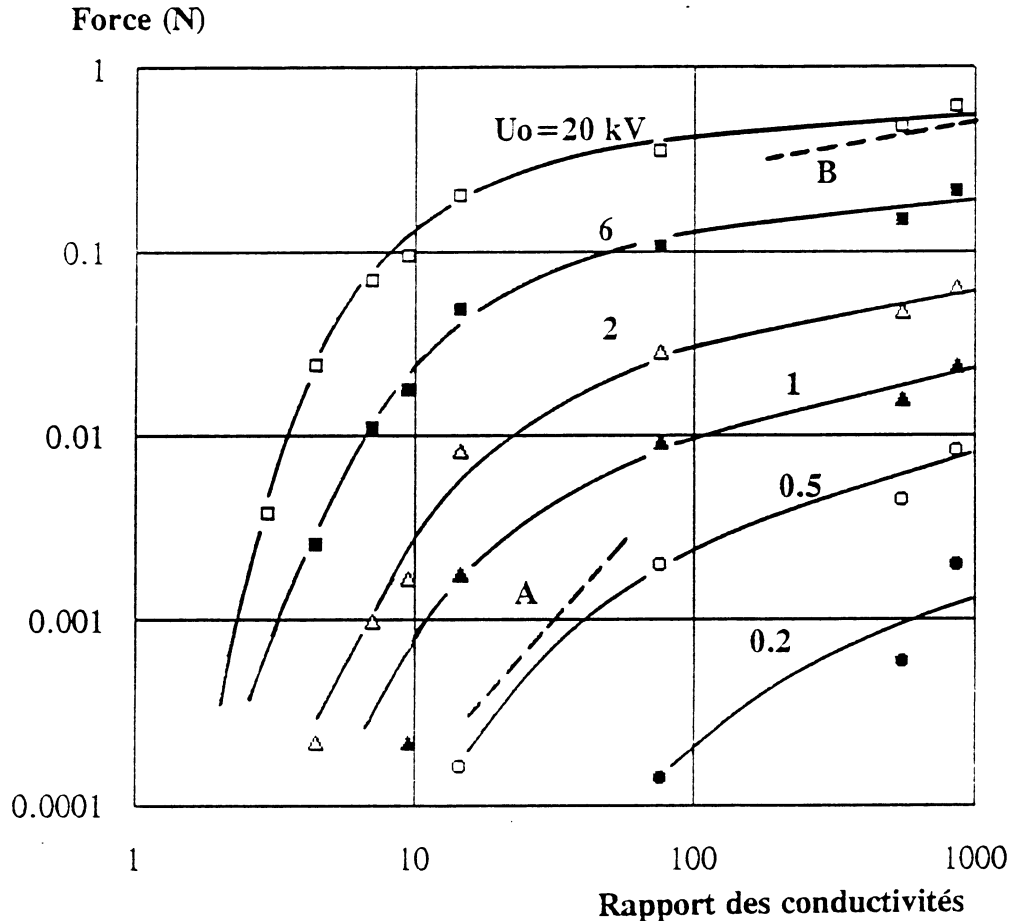


Fig. 4. Variation de la force d'attraction sphère-plan en fonction du rapport des conductivités Γ , pour diverses valeurs de la tension appliquée U_0 .

4. Estimation de la force d'attraction entre particules

La formule (1) donne des valeurs de la force d'attraction d'un ordre de grandeur raisonnable pour des champs $E_0 > 0,5$ kV/mm ($U_0 > 10$ kV), avec des valeurs de E_{\max} comprises entre 20 et 40 kV/mm, pour les liquides diélectriques courants. Cette approche simplifiée ne prend pas en compte le rapport des conductivités Γ et ne fait pas intervenir avec suffisamment de précision la dépendance de la conductivité du liquide en fonction du champ électrique. Nous proposons ci-dessous un autre calcul approché intégrant ces deux éléments. Pour cela, examinons la distribution du potentiel entre la sphère (solide) et son environnement (liquide). Dans le cas $\Gamma \gg 1$, la sphère apparaît, en première approximation, comme un conducteur immergé dans un liquide très isolant. Son potentiel U peut être assimilé à celui de son centre : $U = E_0 R$. La sphère cesse évidemment d'être équipotentielle dans la zone de contact avec l'électrode plane. On considère que dans cette zone la résistance électrique du liquide est négligeable (résistivité et épaisseur du liquide faibles). Les lignes de courant traversent la sphère et passent par la zone de contact, assimilée à un disque de rayon δ . A l'extérieur de cette zone, des lignes de courant peuvent quitter la sphère, traverser le liquide et rejoindre l'électrode. La sphère présente donc une résistance R_s et le liquide une résistance R_L , le rapport R_s/R_L dépendant

fortement du rayon δ de la zone de contact : pour δ extrêmement faible, $R_S/R_L \gg 1$ et à l'opposé, pour δ plus élevé $R_S/R_L \ll 1$. Il y a de bonnes raisons de croire que la distribution des courants soit telle que $R_S/R_L \approx 1$.

Nous examinons ci-dessous les deux régimes d'évolution de la force d'attraction en fonction de l'amplitude du champ appliqué.

- Champ électrique faible, loi quadratique :

Pour des champs électriques E_0 suffisamment faibles, il est raisonnable d'admettre que les constituants liquide et solide ont un comportement linéaire. La conductivité du liquide σ_L est constante y compris dans la zone de contact. La conductance de la sphère $C_S = 1/R_S$ peut être approchée en admettant que, dans la zone de contact, les lignes de courant passent par un disque de rayon δ , ce qui donne $C_S \approx 4\sigma_S\delta$. Pour le liquide, on considère un élément de conductance dC_L compris entre deux cylindres de rayon x et $x+dx$ et de hauteur y , distance séparant la sphère et le plan (fig.1) : $dC_L = 2\pi\sigma_L x dx/y$. En prenant $y = x^2/2R$, et en intégrant de $x=R$ à $x=\delta$, on obtient

$$C_L = 4\pi R\sigma_L \text{Ln}(R/\delta) \quad (2)$$

La conductance du liquide $C_{L\delta}$ à l'intérieur de la zone de rayon δ ne joue pas de rôle car elle est en série avec la conductance de la sphère C_S , la valeur de δ étant telle que $C_{L\delta} \gg C_S$. La condition $C_S = C_L$ détermine le rayon δ :

$$(R/\delta) \text{Ln}(R/\delta) = \Gamma/\pi \quad (3)$$

Le calcul de la force d'attraction s'établit ainsi :

pour $x > \delta$ le potentiel U est entièrement appliqué au liquide. Le champ local $E(x)$ vaut $E(x) \approx 2RU/x^2$ et la force par unité de surface $dF_1/dS = \epsilon_L E(x)^2/2$. La force associée à une surface élémentaire $2\pi x dx$ étant égale à $dF_1 = 4\pi R^2 \epsilon_L U^2 dx/x^3$, on obtient par intégration entre $x = \delta$ et $x \approx R \gg \delta$:

$$F_1 = 2\pi \epsilon_L U^2 (R/\delta)^2 \quad (4)$$

Pour $x < \delta$, l'hypothèse selon laquelle le potentiel U est entièrement appliqué au liquide n'est plus valable, la résistance électrique de la couche de liquide étant très inférieure à la résistance de la sphère. Toutefois, bien que le potentiel diminue avec x dans cette zone, on peut considérer que le champ électrique y est sensiblement constant et contribue à créer une force d'attraction $F_2 = \pi \delta^2 (\epsilon_L/2) E_\delta^2$.

La force résultante F est :

$$F = F_1 + F_2 \approx 4\pi \epsilon_L U^2 (R/\delta)^2 \quad (5)$$

La relation (3) montre que R/δ est peu sensible à Γ , on peut donc considérer $\text{Ln}(R/\delta)$ comme constant (pour un intervalle donné de Γ). En posant $K_\Gamma = [\pi \text{Ln}(R/\delta)]^{-1}$ on trouve :

$$F = 4\pi \epsilon_L (RK_\Gamma)^2 E_0^2 \Gamma^2 \quad (6)$$

La relation $F(E_0)$ trouvée est bien quadratique. Pour appliquer cette relation à notre dispositif expérimental, il faut tenir compte de la forme réelle de la sphère (fig.1) : la partie supérieure métallisée de rayon a , introduit une conductance $C'_s = 4\sigma_s a$, en série avec C_s , ce qui conduit à $U = U_0 / (1 + \delta/a)$.

Les valeurs de la force d'attraction en géométrie sphère/plan pour différents rapports Γ , à tension appliquée U_0 constante (fig.4), sont tout-à-fait compatibles avec les valeurs calculées d'après la relation précédente, pour $U_0 = 0,5$ kV (courbe A en pointillé). Le calcul de E_δ montre que l'hypothèse de départ (champ électrique faible) est vérifiée : $E_\delta < 4,5$ kV/mm.

- Champ électrique élevé :

Lorsque le potentiel appliqué U_0 est suffisamment élevé ou que le rapport Γ est grand (dans la zone de contact l'épaisseur du liquide devient mince), le champ électrique local atteint des valeurs telles que la conductivité effective du liquide augmente considérablement (remarquons que, contrairement à ce qu'écrivent certains auteurs [14], il n'y a pas nécessairement claquage du liquide dans la zone de contact entre particules là où le champ électrique local est intense). Le phénomène de conduction des liquides sous champ électrique intense ($E > 10$ kV/mm) a été décrit par Onsager [15]. La forte augmentation de la conductivité (plusieurs ordres de grandeur) est due à la création de charges en volume par dissociation, fortement renforcée par le champ, d'espèces neutres [16]. Notons que ce phénomène est quantitativement beaucoup plus important pour les liquides non polaires ($\epsilon/\epsilon_0 < 2,5$) que pour les liquides polaires [17]. La loi de Onsager exprime par une formule complexe (fonction de Bessel) la dépendance de la conductivité en fonction du champ électrique, de la permittivité du liquide et de la température. Une bonne approximation de cette loi, dans un intervalle de champ donné, est [18] :

$$\sigma_L(E) = \sigma_L(0) [(1-A) + A \exp(E/E_c)^{1/2}] \quad (7)$$

$\sigma_L(0)$ est la conductivité du liquide à champ très faible. Nous avons montré que $A = 0,1$ et $E_c = 0,335$ kV/mm conduisent à une très bonne approximation de la loi de Onsager, dans les conditions suivantes : $15 < E < 50$ kV/mm; $\epsilon/\epsilon_0 = 2,2$; $T = 20^\circ\text{C}$.

L'évaluation de la force d'attraction entre la sphère et l'électrode plane, pour des champs électriques élevés, doit prendre en compte la loi d'évolution de la conductivité du liquide en fonction du champ. L'idée de base consistant à déterminer la force à partir de la relation $C_s = C_L$ est toujours valable. La conductance de la sphère $C_s = 4\sigma_s \delta$ est inchangée, et l'élément de conductance du liquide (défini précédemment) s'écrit $dC_L = 4\pi R \sigma_L(E) dx/x$. En remplaçant E par $2RU/x^2$, on obtient :

$$C_L = 2\pi R \sigma_L(0) \int_{\delta}^R [0,9 + 0,1 \exp[(2RU/E_c)^{1/2}/x]] (dx/x)$$

Une estimation minorée de l'intégrale donne $C_L \approx 2\pi \sigma_L \delta (E_c/2E_0)^{1/2} \exp[(R/\delta)(2E_0/E_c)^{1/2}]$. Le rapport R/δ se déduit de la condition $C_s = C_L$:

$$R/\delta \approx (E_c/2E_0)^{1/2} \text{Ln}[(10 \Gamma/\pi)(2E_0/E_c)^{1/2}] \quad (8)$$

La force d'attraction totale $F = F_1 + F_2$ dont l'expression en fonction de δ reste celle

donnée par (5) conduit, compte tenu de (8), à :

$$F = 2\pi R^2 \varepsilon_L E_0 E_c [\text{Ln}[(10 \Gamma/\pi)(2E_0/E_c)^{1/2}]]^2 \quad (9)$$

Cette relation fait apparaître que la force est sensiblement proportionnelle à E_0 et qu'elle varie comme le carré du logarithme du rapport Γ . Les valeurs de la force pour Γ compris entre 200 et 850 et $U_0=20$ kV sont très proches des valeurs mesurées (fig.4 courbe B). Le calcul du champ local montre que E_δ est compris entre 13,4 et 19,6 kV/mm.

La force d'attraction sphère/plan étudiée précédemment, sur un modèle à grande échelle, correspond à une contrainte seuil de traction. Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus sur un fluide ER réel [19] pour lequel on observe également deux régimes de variation de la contrainte de cisaillement en fonction du champ électrique appliqué : loi linéaire à champ élevé, loi \approx quadratique à champ faible.

Conclusion

Les valeurs mesurées de la force d'attraction entre une sphère en polyamide légèrement conducteur et une électrode plane sont en accord avec les expressions approchées que nous avons obtenues. Ceci confirme, qu'à grande échelle, et sous champ continu, ce sont les propriétés de conduction du solide et du liquide (conduction non linéaire du liquide renforcée par le champ) qui déterminent la répartition du champ entre la sphère et le liquide et donc les forces électriques à l'origine de l'attraction. Il reste à tester ce modèle sur des fluides ER en faisant varier par exemple le rapport Γ des conductivités du liquide et des particules en suspension.

Références

- [1] W.M.Winslow, J.Appl.Phys., 20 (1949) 1137-1140.
- [2] R.Tao, J.T.Woestman, N.K.Jaggi, Appl.Phys.Lett., 55 (1989) 1844-1846.
- [3] Y.Chen, A.F.Sprecher, H.Conrad, J.Appl.Phys., 70 (1991) 6796-6803.
- [4] H.Block, J.P.Kelly, J.Phys.D:Appl.Phys., 21 (1988) 1661-1677.
- [5] Y.Z.Hu, R.F.Liang, J.Rheol., 35 (1991) 1355-1373.
- [6] D.L.Hartsock, R.F.Novak, G.J.Chaundy, J.Rheol. 35 (1991) 1305-1326.
- [7] R.Stanway, J.L.Sproston et al., J.Electrostatics, 28 (1992) 89-94.
- [8] D.Brooks, Physics World, 2 (1989) 35-38.
- [9] J.N.Foulc, N.J.Félici, P.Atten, J.P.Gosse, Journée d'études SEE, Poitiers, Janvier 1991, actes p.75-81.
- [10] J.C.Hill, T.H.Van Steenkiste, J.Appl.phys., 70 (1991) 1207-1211.
- [11] H.Aldersey-Williams, New Scientist, March 1990, 37-40.
- [12] D.J.Klingenberg, F.van Swol, C.F.Zukoski, J.Chem.Phys., 94 (1991) 6160-6169.
- [13] J.N.Foulc, N.J.Félici, P.Atten, C.R.Acad.Sci.Paris, série II, 314 (1992) 1279-1283.
- [14] Y.Chen, A.F.Sprecher, H.Conrad, J.Appl.Phys., 70 (1991) 6796-6803.
- [15] L.Onsager, J.Chem.Phys., 2 (1934) 599-615.
- [16] A.Aij, A.Denat et al., IEEE Trans. on Electrical Insulation, EI 20 (1985) 221-231.
- [17] R.Tobazéon, R.Coélho, W.H.Vanderschuren, Techniques de l'Ingénieur., Paris, D 225 (1984) 1-22.
- [18] J.N.Foulc, P.Atten, N.J.Félici, J.Electrostatics (soumis).
- [19] J.N.Foulc, P.Atten, Colloque annuel GFR, Marseille, 25-27 Novembre 1992.

COMPORTEMENT EN RHEOLOGIE STATIONNAIRE D'UNE SUSPENSION ELECTORRHEOLOGIQUE

E. LEMAIRE, G. BOSSIS, Y. GRASSELLI

CNRS LPMC - Université de Nice - 06108 NICE Cédex 02

RESUME

Les fluides électrorhéologiques (E.R.) sont des suspensions dont le comportement rhéologique peut être fortement modifié par l'application d'un champ électrique. Nous nous intéressons, ici, au comportement d'une suspension de silice hydratée soumise à un champ électrique en rhéologie stationnaire; nous montrons qu'il s'agit d'un corps plastique thixotrope avec modification de la contrainte seuil. Nous proposons un modèle à deux sphères faisant intervenir les interactions hydrodynamiques et électrostatiques qui permet de prédire l'essentiel du comportement rhéologique du fluide E.R.

I) INTRODUCTION

Certains matériaux peuvent voir leurs caractéristiques rhéologiques radicalement changées par la présence d'un champ électrique; notamment, ils peuvent passer de l'état liquide à l'état solide. Cette transition peut être continue si l'intensité du champ électrique est augmentée progressivement ou, au contraire, très rapide si un créneau en champ est appliqué. Quelqu'elle soit, elle est réversible, dès la suppression du champ, le matériau recouvre son état initial, grâce au mouvement Brownien des particules.

Ce phénomène est désigné par le terme d'effet électrorhéologique ou d'effet Winslow, en référence au premier physicien qui l'observa en 1947 [1]. Les fluides électrorhéologiques sont en général constitués de particules - dont les tailles sont voisines du micron - en suspension dans un liquide isolant. L'augmentation de leur viscosité en présence d'un champ est attribuée au réarrangement des particules en suspension : alors qu'elles ont une répartition isotrope à l'origine, elles s'ordonnent pour former des fibrilles dans la direction du champ qui est appliqué.

Ce changement de structure provient de la polarisation qu'acquièrent les particules ; elles subissent entre elles une interaction attractive dans la direction du champ, chaque pôle étant attiré par un pôle de signe contraire. Tombés dans l'oubli pendant quelques

décennies, les fluides électrorhéologiques reconquirent l'intérêt des scientifiques et des industriels quand il fut montré que la variation de leurs caractéristiques pouvait être suffisamment importante pour envisager nombre d'applications [2].

Ces fluides ont également un intérêt dans le cadre d'une étude fondamentale puisqu'ils fournissent un objet permettant de corréler les propriétés macroscopiques de transport (viscosité, élasticité, conductivité...) d'un système diphasique à sa microstructure et aux interactions de ses constituants. Ainsi, dans des travaux antérieurs, nous avons caractérisé le changement de structure d'une suspension E.R ou M.R [3],[4] produit par l'application d'un champ électrique ou magnétique et mis en relation les variations de la contrainte seuil fonction de l'intensité du champ et de la fraction volumique solide de la suspension avec la force d'interaction électrostatique entre deux particules [5].

Nous présentons ici le comportement expérimental en rhéologie stationnaire d'un fluide E.R. Notamment, nous montrons qu'il s'agit d'un corps plastique thixotrope avec modification de la contrainte seuil.

La thixotropie de ces fluides n'est pas d'un intérêt seulement théorique : nous verrons en effet que, selon les conditions d'application de la contrainte de cisaillement, les contraintes seuil observées expérimentalement peuvent varier du simple au double. Une telle différence est suffisamment importante pour n'être pas négligée dans le cas d'applications qui, en général, requièrent des contraintes seuil les plus élevées possibles.

D'autre part, cette dépendance temporelle n'est pas sans lien avec le temps de réponse de la structure qui est un paramètre fondamental pour la plupart des applications envisagées. Après avoir rapporté, dans la première section, les principaux résultats expérimentaux obtenus sur une suspension de silice hydratée dans de l'huile silicone, nous proposons une explication du comportement thixotrope des suspensions E.R basée sur un modèle à deux sphères subissant des interactions électrostatiques et hydrodynamiques

II) PROCEDURE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les particules de silice, d'un diamètre de $1\mu\text{m}$, ont été synthétisées suivant la méthode Stöber qui consiste à hydrolyser du silicate d'éthyl par de l'eau en utilisant de l'éthanol comme solvant et de l'ammoniaque comme catalyseur. Au moment de la synthèse, un colorant, le bleu basique, est ajouté pour permettre une observation plus aisée des particules. Des groupements silanol sont greffés à la surface des particules pour assurer la stabilité ultérieure de la suspension. Les particules sont alors transférées dans l'huile silicone. Les particules, chargées négativement par les groupements de surface SiOH^- sont entourées de contre-ions Na^+ et H^+ contenus dans une mince couche d'eau adsorbée. Ainsi, une part importante de la polarisabilité des particules en suspension est ionique comme en témoigne la relaxation diélectrique à quelques kilohertz. La permittivité

relative de la suspension est déterminée par la mesure de la capacité d'une cellule à épaisseur variable. A 100 Hz, nous avons obtenu une permittivité relative, ϵ_s , de 3.1 pour une suspension contenant 12% de particules en volume. Connaissant la permittivité de l'huile silicone : $\epsilon_f = 2.8$, nous pouvons déduire des mesures de ϵ_s la valeur de la permittivité des particules, ϵ_p , grâce à une théorie de champ moyen comme celle de Bruggeman [6]. Nous obtenons de cette manière $\epsilon_p = 7.7$ à 100 Hz.

Les mesures rhéologiques ont été réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée de type Carrimed CSL 100 équipé d'une cellule de mesure Couette cylindrique. L'entrefer est suffisamment étroit ($\Delta R/R \approx 0,8$) pour que nous fassions l'approximation d'un taux de cisaillement constant dans toute la cellule. Le cylindre externe, immobile, est porté à un haut potentiel V tandis que le cylindre interne rotatif est relié à la masse. Cette connexion s'effectue grâce à une électrode immergée dans une cuve à mercure placée au sommet de l'axe de rotation du cylindre.

La figure 1 obtenue en faisant varier la contrainte à un taux de 10 Pa toutes les minutes, montre un rhéogramme typique d'un fluide électrorhéologique. La courbe en pointillé décrit le comportement newtonien de la suspension en absence de champ. La courbe en trait plein est obtenue en appliquant un champ électrique de $1.71 \cdot 10^6$ V/m à une fréquence de 100 Hz.

Force est de noter que les rhéogrammes de charge (\gg) et de décharge (\ll) sont différents : en abaissant la contrainte, la suspension E.R a la réponse d'un fluide de Bingham tandis qu'en charge le rhéogramme a une allure plus compliquée; la courbe peut être décomposée en trois régions distinctes : dans la première zone, confondue avec l'axe des contraintes, la suspension E.R a un comportement solide jusqu'à ce que la contrainte appliquée devienne supérieure à la contrainte seuil statique τ_s . La seconde zone correspond à une région de rhéofluidification rapide que nous attribuons à la rupture des fibrilles qui connectaient les deux cylindres du rhéomètre. Cette interprétation est confortée par la mesure simultanée du courant électrique traversant la cellule. Cette mesure est portée sur le graphe 2 où figure conjointement le comportement de la vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte appliquée. On note une corrélation très nette entre la chute brutale du courant et l'augmentation subite de la vitesse de cisaillement.

A la fin du plateau, il n'existe plus de connexions entre les cylindres coaxiaux ; le comportement de charge se confond avec celui de décharge et peut être représenté par une loi de Bingham :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} + \tau_d \quad (1)$$

η est la viscosité de la suspension en absence de champ et, τ_d , la contrainte seuil dynamique dont nous discuterons l'origine dans la section suivante. Dans cette expérience, la contrainte seuil dynamique est environ trois fois plus faible que la contrainte seuil statique. En réalité, puisque la suspension E.R soumise à un champ manifeste un comportement thixotropique, ces valeurs n'ont de sens que dans les

conditions exactes où fut menée l'expérience. De fait, l'allure des courbes de charge dépend de la vitesse à laquelle a été incrémentée la contrainte. La figure 3 représente les courbes de charge obtenues pour des rampes de contraintes plus ou moins rapides dans le temps. La contrainte seuil statique d'équilibre est obtenue lorsque la contrainte est incrémentée à un taux de $4 \cdot 10^{-3}$ Pa/s et sa valeur est égale à 1.7 Pa, alors que la courbe de la figure 1 nous aurait conduit à proposer 3 Pa environ. Par contre, les courbes de décharge ne sont pas affectées par la durée de l'expérience dans la gamme de temps étudiée.

III) MODELISATION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

Nous allons maintenant montrer qu'un modèle prenant en compte uniquement deux sphères et leurs interactions hydrodynamique et électrostatique permet de reproduire l'essentiel du comportement thixotrope des suspensions E.R.

Ce modèle repose sur la représentation de la structure de la suspension soumise à un champ par un ensemble de chaînes isolées.

Cette modélisation est très souvent utilisée dans la prédiction des contraintes seuil des fluides E.R. Généralement elle conduit à des contraintes seuil théoriques en assez bon accord avec les résultats expérimentaux [4]. Pour obtenir une meilleure adéquation, il est possible d'introduire un facteur de structure dépendant de la fraction volumique solide mais indépendant de l'intensité du champ, et du fluide considéré [7].

En nous plaçant dans ce modèle, appliquons une contrainte de cisaillement, σ^a qui croît linéairement dans le temps :

$$\sigma^a = ct \quad (2)$$

En représentant la structure de la suspension par un ensemble de chaînes isolées, chacune d'elles subit une force F^a :

$$F^a = \frac{2\pi}{3} \frac{a^2}{\phi} ct \quad (3)$$

où a est le rayon des particules et ϕ la fraction volumique solide de la suspension.

D'autre part, faisons l'hypothèse que sous l'action de F^a , les particules d'une chaîne restent alignées et s'éloignent uniformément les unes des autres (figure 4). Alors, en limitant les interactions à celles d'une particule avec ses voisines immédiates, les forces agissant sur les sphères au sein d'une chaîne s'annulent deux à deux et il ne subsiste en définitive que les forces agissant sur les particules des extrémités.

Ainsi, pour connaître la force, ΔF s'exerçant sur une chaîne, il suffit de calculer la force subie par un couple de sphères. ΔF résulte de la force de cisaillement appliquée et de la force de rappel électrostatique F^{el} .

$$\Delta F = F^a - F^{el}$$

La force de rappel électrostatique qui tend à aligner les particules dans la direction du champ a été calculée par Klingenberg [8] et s'écrit :

$$F^{el} = 12 \pi \epsilon_0 \epsilon_S a^2 \beta^2 E^2 f_r \quad (4)$$

$$\text{avec } f_r = \left(\frac{a}{r}\right)^4 [(2f_{//} + 2f_r) \sin\theta \cos^2\theta - f_{\perp} \sin^3\theta]$$

$$\text{et } \beta = \frac{\alpha-1}{\alpha+2}$$

où $\alpha = \frac{\epsilon_p}{\epsilon_s}$ est le rapport de la permittivité des particules sur celle de la suspension.

Les coefficients $f_{//}$, f_r et f_{\perp} sont des fonctions de α et r/a , la distance normalisée entre particules. Leurs valeurs sont tabulées dans la référence [4]. Notons que dans l'approximation dipolaire du calcul de l'interaction de deux sphères diélectriques, ces coefficients sont indépendants de r et tous trois égaux à l'unité.

Quelle que soit la valeur de α , la force de rappel F^{el} présente un maximum F_M^{el} en fonction de la distance entre les centres des particules. C'est l'existence de ce maximum qui est à l'origine de la contrainte seuil statique des fluides ER :

$$\tau_s = \frac{\phi}{\frac{2}{3} \pi a^2} F_M^{el} \quad (5)$$

Connaissant les forces agissant sur deux particules nous en déduisons leur mouvement relatif en écrivant que la vitesse relative de deux sphères est égale au produit de leur mobilité par la différence des forces que chacune d'elles subit.

$$\delta V = M [F^a - F^{el}] \quad (6)$$

$$M_{ij} = \frac{1}{6 \pi \eta a} [G(\xi) e_i e_j + (\delta_{ij} - e_i e_j) H(\xi)]$$

e est un vecteur unitaire dont la direction est celle de la droite qui joint les centres des deux particules.

$G(\xi)$ et $H(\xi)$ sont des fonctions tabulées par Batchelor [9] et aux petites séparations ($\xi < 0.1$), peuvent être approximées par :

$$G(\xi) = 2 \xi + 1,8 \xi^2 \ln \xi - 4 \xi^2 \quad (7)$$

$$H(\xi) = 0,401 - 0,532 \ln \xi$$

Ainsi, en utilisant les formules (3), (5), et (6), nous obtenons la vitesse relative de deux particules suivant y :

$$\frac{d[(\xi + 2) \sin \theta]}{dt} = \frac{1}{6\pi \eta a} [G(\xi) \sin^2 \theta + H(\xi) \cos^2 \theta] \left[\frac{2\pi}{3} \frac{a^2}{\phi} \dot{\gamma} - 12 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_s a^2 \beta^2 E^2 f_r \right] \quad (8)$$

et θ et ξ sont liés par la relation :

$$\cos \theta = \frac{2 + \xi_0}{2 + \xi} \quad (9)$$

ξ_0 est le gap entre particules au repos lorsqu'elles sont alignées dans la direction du champ.

Nous avons choisi pour ξ_0 une valeur de 10^{-3} qui est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche ionique adsorbée. Cette valeur est assez arbitraire cependant, tant que le rapport α des permittivités n'est pas très supérieur à 1, le choix de ξ_0 influence peu les prédictions.

En effet, l'angle d'inclinaison, θ_c , de la chaîne auquel elle se rompt tend vers 21.3° lorsque α tend vers 1 et cet angle tend vers zéro lorsque le rapport des permittivités tend vers l'infini. Ainsi, pour $\alpha = 2.5$, au moment de la rupture, ξ_0 / ξ est très inférieur à 1 quelque soit la valeur de ξ_0 - comprise entre 10^{-4} et 10^{-2} typiquement -, et θ_c reste pratiquement inchangé.

La résolution numérique de l'équation (7) donne le mouvement relatif de deux sphères en fonction du temps. La vitesse relative des deux sphères s'exprime en fonction du taux de cisaillement :

$$\delta V = (2 + \xi_0) a \dot{\gamma} \quad (10)$$

Ainsi des équations (3), (8) et (10) nous déduisons la variation du taux de cisaillement en fonction de la contrainte de cisaillement.

IV) COMPARAISON DES RESULTATS THEORIQUE ET EXPERIMENTAUX. DISCUSSION

La figure 5 présente la variation du taux de cisaillement dans les deux cas expérimentaux extrêmes présentés sur la figure 3 ($\tau = 0.33$ Pa/s et $\tau = 4 \cdot 10^{-3}$ Pa/s).

Le modèle présenté ne permet d'obtenir que le début du rhéogramme. Nous avons interrompu les calculs lorsque la distance entre les centres des deux particules était égale à

$$\left(\frac{(d)^2}{2} + (2 + \xi_0)^2 \right)^{1/2}$$

où $\langle d \rangle$ est la distance moyenne entre deux chaînes. En supposant les chaînes réparties sur un réseau carré cette distance est donnée par:

$$\langle d \rangle = a \left(\frac{2\pi}{3\phi} \right)^{1/2}$$

Dans ce domaine des petites déformations ($y < \langle d \rangle / 2$) le modèle proposé reflète bien, au moins qualitativement, le comportement observé expérimentalement. Il est cependant à noter que les valeurs de contraintes calculées sont inférieures aux valeurs expérimentales, pour un même taux de cisaillement. Cette remarque s'étend au cas de la contrainte seuil statique d'équilibre dont la valeur expérimentale est de 1.7 Pa tandis que les formules (4) et (5) prédisent, pour un champ de $1.7 \cdot 10^6 \text{V/m}$, une valeur de 1.38 Pa. Cette différence peut provenir, comme nous l'avons déjà signalé, de la modélisation de la structure de la suspension par un ensemble de chaînes alors qu'elle est en réalité formée de fibrilles pouvant contenir plusieurs centaines de chaînes côte à côte.

D'autre part, les forces électriques ont été calculées dans l'hypothèse d'une polarisation interfaciale. Or, dans notre cas une part de la polarisation provient de la présence d'ions autour des particules qui modifient les interactions entre sphères. Ceci étant, la valeur de la contrainte seuil théorique lue sur la courbe en trait plein de la figure 5 correspond, comme dans le cas expérimental, à la valeur d'équilibre de la contrainte seuil. Dans ce cas, la contrainte est augmentée suffisamment lentement pour qu'à chaque instant les particules puissent gagner une position d'équilibre (où $F^{el} = -F^a$); la force de rappel électrique est, à tout moment, égale en valeur absolue à la force de cisaillement appliquée. Au contraire, quand la contrainte appliquée augmente rapidement, les particules n'ont pas le temps de gagner leur position d'équilibre, alors la contrainte appliquée peut être très supérieure à la contrainte seuil d'équilibre sans que pour autant les particules n'aient pu se séparer. Ce second cas est représenté par la courbe en petits pointillés de la figure 5.

Lorsque des déformations telles que les chaînes de particules se rompent sont atteintes, il n'est plus possible d'utiliser un modèle à deux sphères. Plutôt que de le complexifier en introduisant une troisième sphère où des conditions périodiques qui reflèteraient les interactions de la sphère test avec toutes les autres, nous avons choisi de décrire le comportement rhéologique de la suspension par un modèle de Bingham indépendant du temps. Dans un souci de cohérence avec ce qui précède, nous avons pris pour valeur de τ_s la valeur expérimentale corrigée du rapport des valeurs théoriques sur les valeurs expérimentales de la contrainte seuil statique. Ceci conduit à $\tau_d = 0.8 \text{Pa}$. Cet ordre de grandeur peut être obtenu théoriquement. en moyennant la force de rappel électrostatique de deux sphères dont la position relative varie entre $y=0$ et $y = \frac{\langle d \rangle}{2}$:

$$\tau_d = \frac{2a}{\langle d \rangle} \frac{N_c}{S} \int_0^{\langle d \rangle / 2} F^{el}(y) dy$$

Cette évaluation de τ_d est correcte mais elle masque l'origine physique de la

contrainte seuil dynamique. En effet, elle n'est pas directement reliée à la moyenne de la force électrique - qui serait nulle puisque la structure de la suspension devient isotrope à haut taux de cisaillement; τ_d trouve son origine dans la dissipation visqueuse supplémentaire due à l'interaction électrostatique (10).

Enfin nous avons vu que la courbe de décharge expérimentale suivait une loi de Bingham sans dépendance temporelle. Ceci peut s'expliquer en invoquant le fait qu'à haut taux de cisaillement (situation de départ), toutes les configurations d'interaction entre particules sont possibles. Donc, quand la contrainte appliquée décroît et devient inférieure à la contrainte seuil statique, de nombreuses particules seront séparées par une distance supérieure à la séparation critique $y_c=0.13 a$ (distance qui correspond au maximum de la force de rappel), ces particules poursuivront alors leur mouvement. Finalement, la suspension cessera de fluer lorsque la contrainte deviendra inférieure à la contrainte seuil dynamique.

V) CONCLUSION :

Ce modèle simple à deux sphères permet de retrouver le comportement rhéologique en charge des suspensions E.R. Il donne également sans faire intervenir de paramètres libres les bons ordres de grandeur des contraintes seuil.

REMERCIEMENTS :

Nous sommes très reconnaissants à Mr J. Persello qui s'est chargé de la synthèse des particules de silice. Nous remercions également Mr A. Audoly et Mr B. Gay-Para pour leur soutien technique.

REFERENCES

- [1] W. N. Winslow, J. Appl. Phys., **20**, 1137, **1949**
- [2] R. W. Phillips Engineering applications of fluids with a variable yield stress. Ph. Thesis, University of California at Berkley, March **1969**

- [3] E. Lemaire, Y. Grasselli, G. Bossis, J. Phys II, 2, 359, 1992
- [4] G. Bossis, Y. Grasselli, E. Lemaire, L. Petit, J. Persello,
Proceeding of the Conference on E.R. Fluids, 15-16 October 1991
South Illinois University, Carbondale, IL.
- [5] E. Lemaire, G. Bossis, J. Phys. D, 24, 1473, 1991
- [6] Bruggeman, D.A.G., Ann. Phys. 1952, 231, 779
- [7] H. Conrad, Y. Chen, A. F. Sprecher, "Electrorheological fluids"
p. 195-218, édité par R. Tao, World Scientific, 1992
- [8] D.J. Klingenberg, Thesis B.S., University of Missouri-Rolla 1985
- [9] Batchelor, G.K., J. Fluid. Mech., 74, 1, 1976
- [10] R.T. Bonnecaze, J.F. Brady, J. Chem. Phys., 96, 3, 1992

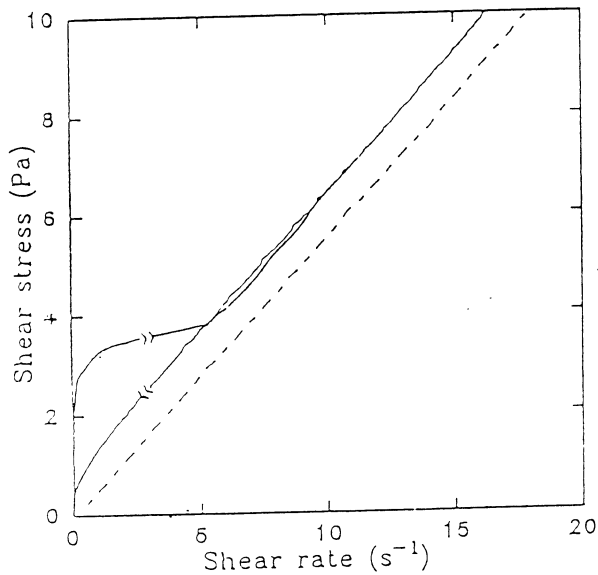
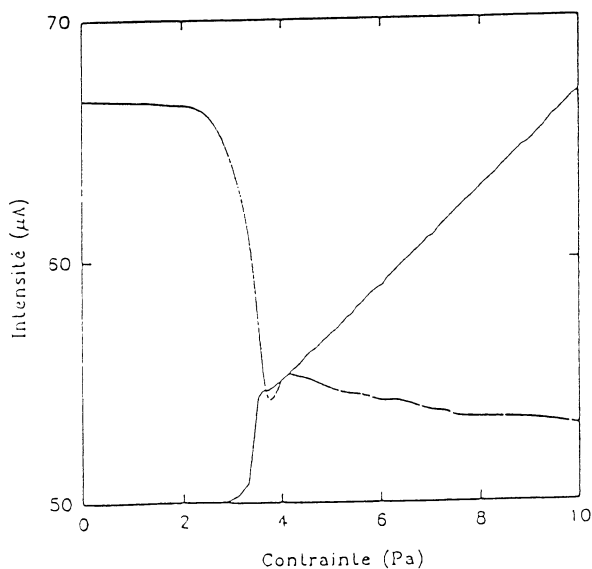


Figure 1. Rhéogramme de la suspension de silice obtenu sur un rhéomètre à contrainte imposée : (----) courbe de charge pour un incrément de contrainte, $\dot{\gamma}=0.33\text{Pa/s}$, et un champ électrique $E=1.71 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ à une fréquence de 100Hz; (----) courbe de décharge dans les mêmes conditions; (- - - -) rhéogramme avec $E=0$. Les courbes de charge et de décharge sont confondues.



Vitesse de cisaillement (hz)

Figure 2. Corrélation entre l'intensité électrique qui traverse la cellule et la vitesse de cisaillement manifestée.

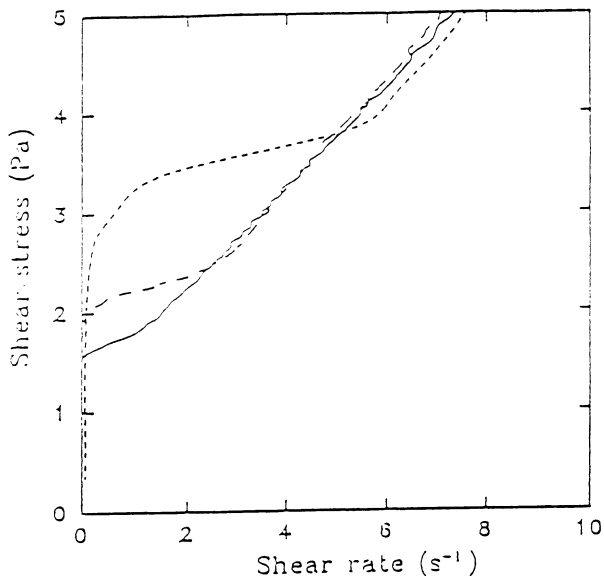


Figure 3. Courbes de charge obtenues pour différents taux d'incrément de contrainte, $\sigma^a = ct$, et pour le même champ électrique que la Figure 1; (—) $c = 4 \cdot 10^{-3}$ Pa/s (courbe d'équilibre); (---) $c = 1.2 \cdot 10^{-2}$ Pa/s; (-.-) $c = 3.3 \cdot 10^{-1}$ Pa/s. Chaque nouvelle courbe de charge est effectuée après homogénéisation de la suspension sans champ appliqué.

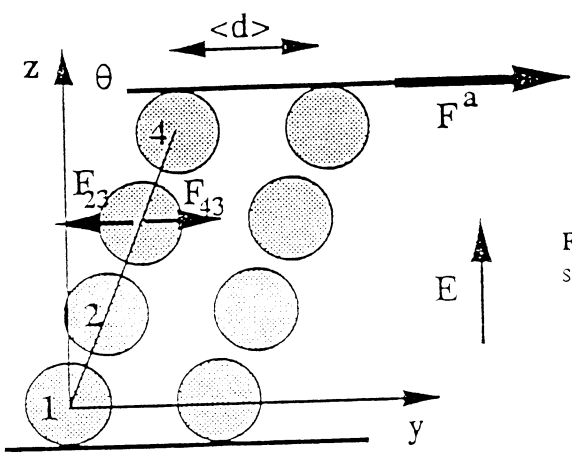


Figure 4. Modélisation de la structure de la suspension en chaînes isolées.

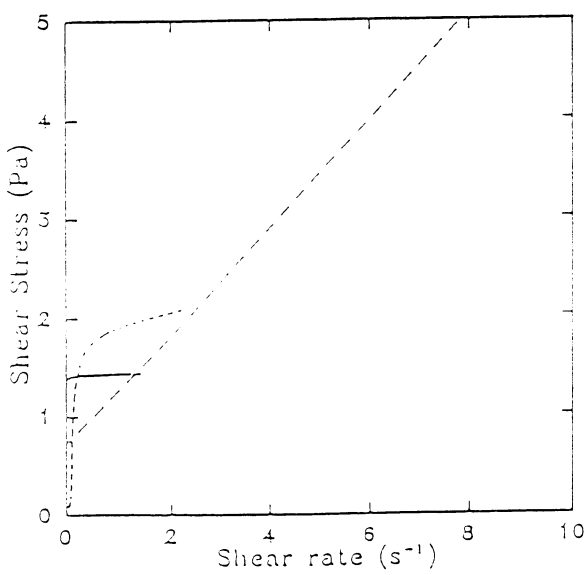


Figure 5. Contrainte en fonction du taux de cisaillement à partir de la résolution numérique des équations 7 et 8; (---) $c = 4 \cdot 10^{-3}$ Pa/s; (-.-) $c = 3.3 \cdot 10^{-1}$ Pa/s; (-.-.-) courbe de décharge, $\tau = \eta_s \dot{\gamma} + \tau_d$ (cf. texte). Les deux courbes de charge sont interrompues quand la particule est à dépassée la moitié de la distance entre deux chaînes ($\langle d \rangle / 2 = (a/2)(2\pi/3\phi)^{1/2}$).

FORMATION ET DYNAMIQUE DE GELS DE LAPONITE

A. MOURCHID, P. LEVITZ, A. DELVILLE, H. VAN DAMME

Centre de Recherche sur la Matière Divisée - CNRS

1b, Rue de la Férollerie - 45071 ORLEANS Cédex 02

Introduction

La transition sol-gel dans les suspensions d'argiles reste un phénomène mal compris, contrairement à celle qui se produit dans les gels chimiques de polymères [1, 2]. La complexité de ce mécanisme est due notamment aux caractéristiques propres de ces suspensions inorganiques qui les distinguent des systèmes polymérisés.

On peut citer : (i) la forte anisotropie des particules élémentaires, ainsi que leur relative rigidité, qui peut produire un ordre et/ou désordre purement stérique, (ii) la formation d'agrégats, même dans des suspensions très diluées, qui pose le problème des équilibres d'association, (iii) les interactions à longue portée entre particules, pilotant en grande partie les corrélations interparticulaires. La transition d'un état sol vers un état gel (et inversement) peut être induite par une variation de la concentration en solide, de la température ou l'addition d'autres composants : électrolytes, polymères. Mais d'autres variables microscopiques entrent en jeu dans ce processus, comme la taille des particules et leur forme. Tout cela se traduit par une diversité dans les propriétés macroscopiques de la suspension colloïdale. On peut avoir un sol visqueux, un gel élastique, une pâte plastique ou une agrégation des particules suivie d'une floculation, etc.

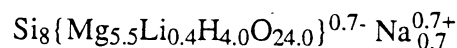
Pour pouvoir étudier de manière aussi simple que possible ces différents mécanismes physiques nous avons choisi comme matériau une argile de synthèse : la laponite. notre objectif est d'établir un "diagramme de phase" des suspensions de particules lamellaires et chargées en fonction d'un certain nombre de paramètres : rapport solide sur liquide, addition d'électrolyte, température. Cette démarche combine à la fois des expériences de rhéologie et des études microstructurales du matériau comme la microscopie électronique ou la diffusion aux petits angles (DPA) de rayons X ou de neutrons. Les propriétés rhéologiques des argiles telles que la laponite ont déjà été étudiées ; mais toutes ces études ont été effectuées pour des suspensions assez concentrées ($\geq 2\%$) et à très faible force ionique. Ces travaux ont souligné l'importance des forces à longue portée, de type électrostatique, entre particules et le développement d'un comportement élastique dans la phase gel [3-5].

On voit donc l'intérêt d'une étude systématique de ces matériaux aussi bien en fonction du rapport solide sur liquide qui permet d'identifier la nature de la transition sol-gel, qu'en fonction de l'addition de sel qui permet d'écranter les forces électrostatiques et donc de modifier la portée de ces interactions.

La première partie de cet article présente le matériau et décrit la microstructure de la suspension aqueuse en fonction de la concentration ionique et du rapport solide sur liquide. Nous présenterons ensuite des résultats de rhéologie, en régime dynamique (oscillatoire) et en régime transitoire (relaxation).

Matériau et microstructure

La laponite RD, utilisée pour cette étude, est une argile silico-magnésienne de synthèse. Comme elle peut être préparée sans contaminants comme le quartz, elle représente un matériau de référence pour l'étude fondamentale des colloïdes d'argile. La composition chimique du matériau est :



Les suspensions sont préparées par addition de poudre de laponite à une solution aqueuse d'électrolyte (NaCl) à la température ambiante. L'échantillon est ensuite fortement agité (à l'aide d'un homogénéiseur tournant à une vitesse de 3000 tours/minute) pendant 5 minutes environ puis laissé au repos pendant une journée avant d'entreprendre les mesures. La microscopie électronique en transmission, quoique relativement difficile à interpréter, montre l'existence de particules isolées en forme de plaquettes irrégulières très minces, ayant une extension latérale comprise entre 20 et 30 nm [6].

Ce protocole de préparation des suspensions permet d'obtenir des dispersions très homogènes et stables pendant plusieurs semaines, quelle que soit la concentration en solide, c , pour des forces ioniques, I , inférieures à 10^{-1} mol/litre. Au delà de cette valeur le système se présente sous forme de suspension floculée, avec séparation entre phases solide et liquide suivie d'une sédimentation rapide de la partie solide.

Une étude par diffusion aux petits angles de rayons X a été effectuée pour différentes suspensions en fonction de la force ionique et de la concentration en solide. Nous montrons, en figure I, les résultats concernant respectivement 3 gels ($c = 3\%$, $I = 10^{-3}$; $c = 3\%$, $I = 10^{-2}$; $c = 5\%$, $I = 10^{-2}$) et un floc ($c = 3\%$, $I = 10^{-1}$). Dans la région allant de 0.07 \AA^{-1} à 0.2 \AA^{-1} , les courbes de diffusion des trois gels obéissent à l'expression :

$$I(Q) \propto \exp(-Q^2 h^2/3)/Q^2 d^2 \quad (1)$$

Cette équation décrit le facteur de forme d'un disque, pour une valeur de $1/Q$ supérieure à l'épaisseur $2h$ et inférieure au diamètre d du disque [7, 8]. A partir de la pente de la courbe $\text{Log}[I(Q) Q^2]$ fonction de Q^2 , une épaisseur moyenne des particules de la laponite peut être calculée. Celle ci est estimée entre 7 \AA et 10 \AA . Ce résultat montre que le système solide est

dispersé sous forme de feuillets élémentaires. Il est à noter que le domaine de validité de l'équation (1) est plus faible dans le cas de la suspension floculée (entre 0.1 \AA^{-1} à 0.2 \AA^{-1}). Pour des vecteurs d'onde inférieurs à 0.07 \AA^{-1} , on observe l'apparition progressive d'une courbure des spectres de diffusion et l'on note un écart négatif par rapport à une loi en Q^{-2} .

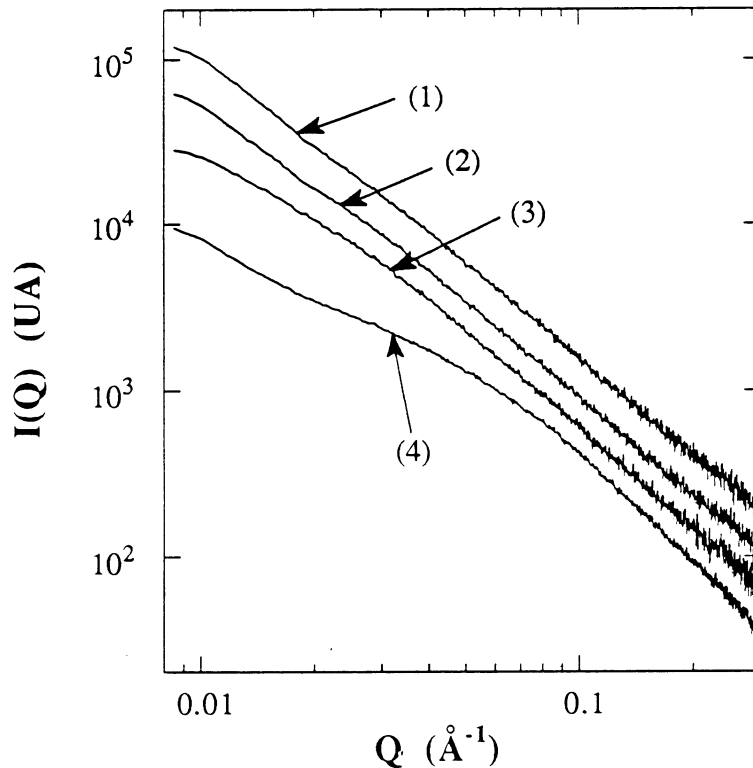


FIG. 1. Intensité diffusée pour des suspensions de laponite à (1) $c = 3\%$, $I = 10^{-3}$; (2) $c = 3\%$, $I = 10^{-2}$; (3) $c = 5\%$, $I = 10^{-2}$ et (4) $c = 3\%$, $I = 10^{-1}$.

Cette évolution est d'autant plus marquée que l'on augmente la concentration en solide et/ou la force ionique. La courbe de diffusion du floc est en ce sens très démonstrative. Ce comportement met en évidence l'existence de corrélations interparticulaires à l'échelle de la taille des particules. Ce point peut être vérifié par un grossier calcul d'ordre de grandeur, concernant les distances de séparation moyennes entre les centres de gravité des particules solides en solution homogène.

Rhéologie

1) *Cisaillement oscillatoire*. La contrainte, τ , dans les suspensions soumises à une faible déformation sinusoïdale ($\epsilon_0 \sin \omega t$) a été mesurée en fonction de la fréquence angulaire, ω , à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée (RFS 8400). Nous avons vérifié que pour chaque suspension étudiée une déformation maximale ϵ_0 de $5 \cdot 10^{-2}$, correspond au domaine de réponse linéaire de τ , et ceci à différentes valeurs de ω . Toutes nos mesures ont été effectuées à une température constante de 20°C avec une géométrie cône/plan et pour des fréquences allant de 10^{-2} à 10^2 rad/s.

2) *Rhéomètre vane*. Pour l'étude de la relaxation de la contrainte, nous avons choisi d'utiliser un rhéomètre "vane". La méthode consiste à plonger dans l'échantillon une tige formée de palettes croisées et tournant à une très faible vitesse (10^{-2} tours/min). On mesure la variation temporelle de τ durant un programme de montée linéaire de la déformation angulaire jusqu'à la limite de plasticité puis l'arrêt de la rotation. Cette technique permet d'obtenir le module de cisaillement à fréquence nulle, le seuil d'écoulement et la relaxation de τ après application d'une déformation finie. Des travaux antérieurs sur des suspensions d'argile ont montré que les résultats obtenus par cette méthode sont en bon accord avec ceux obtenus à l'aide d'une géométrie couette [9].

Résultats

Effet de la concentration en solide (à $I = 10^{-2}$ mol/l de NaCl)

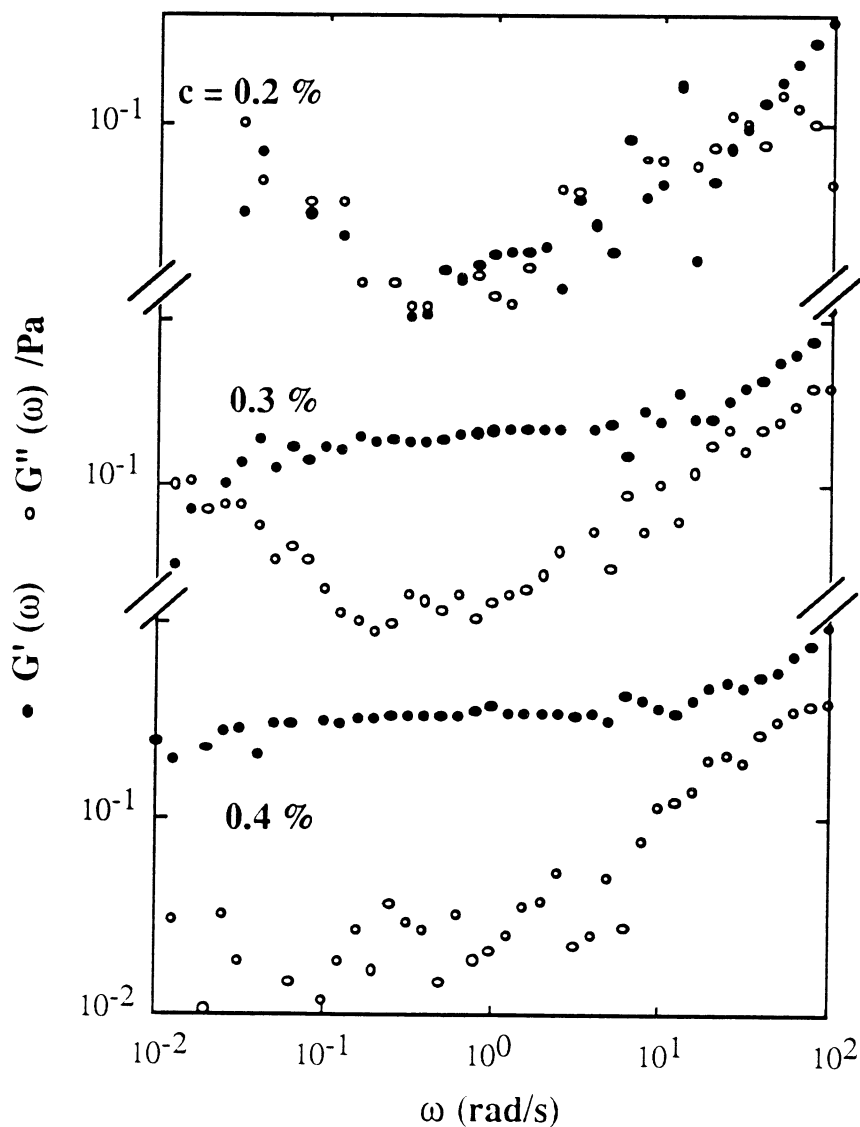


FIG. II. Variation de G' et G'' en fonction de ω à $c = 0.2, 0.3$ et 0.4 %.

Les mesures des modules de conservation (partie élastique), $G'(\omega)$, et de perte (partie visqueuse), $G''(\omega)$, ont été effectuées pour des concentrations, c , comprises entre 0.2 et 3 %.

Le module élastique $G'(\omega)$ devient supérieur à $G''(\omega)$ dès que $c \geq 0.3 \%$ comme illustré dans la figure II. Alors que G' augmente fortement lorsqu'on passe de $c = 0.2$ à 0.5% , l'augmentation de G'' ne devient significative qu'à partir de $c \approx 0.5 \%$. La variation des deux modules avec ω est différente dans les deux régimes de concentration. Autour de 0.3% G' et G'' semblent augmenter d'une façon monotone avec ω (sauf aux très faibles valeurs de ω). On remarque toutefois un plateau dans la variation de $G'(\omega)$ autour de $\omega = 1$ rad/s. Pour des suspensions à $c \geq 0.7 \%$ les deux modules semblent varier très peu avec la fréquence, mais ils augmentent plus vite lorsque c augmente comme on peut le voir dans la figure III. On constate également que pour des concentrations $c > 2 \%$, le module visqueux G'' décroît très vite lorsque la fréquence augmente au dessus de 10 rad/s. La forme du module élastique ne subit pas de variation significative dans ce domaine de fréquence et de concentration.

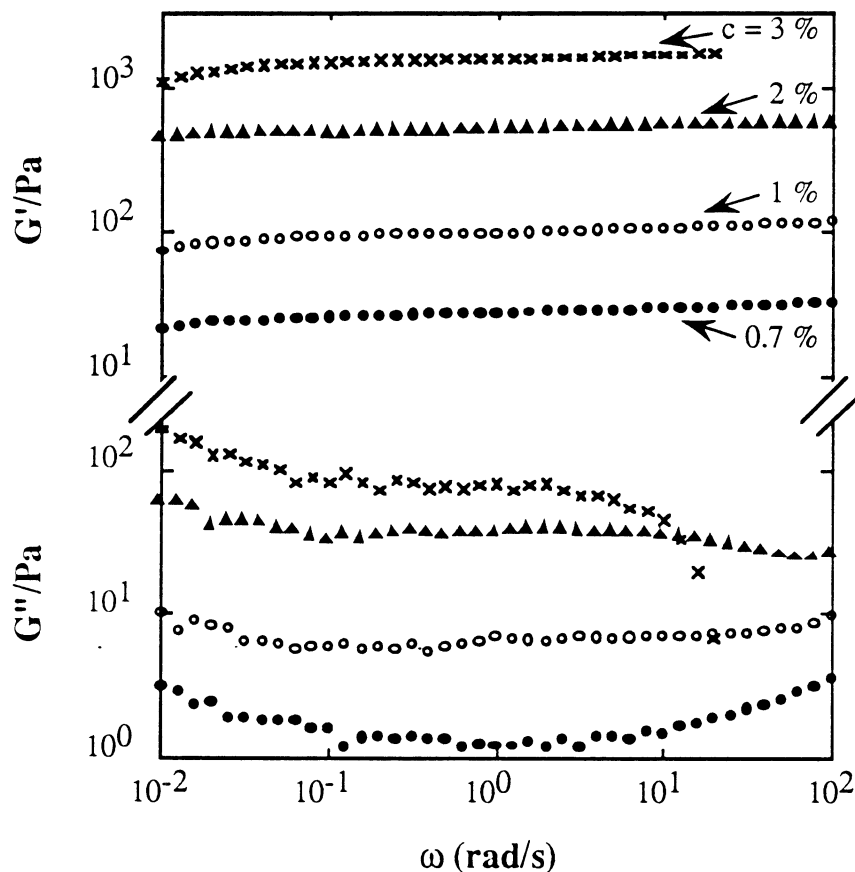


FIG. III. Variation de G' et G'' en fonction de ω à $c = 0.7, 1, 2$ et 3% .

L'apparition d'un module élastique aux très faibles concentrations est confirmée par les mesures faites sur le rhéomètre vane. La figure IV illustre trois courbes d'évolution de τ pour des concentrations de $0.6, 1.2$ et 2.4% . L'origine du temps ($t = 0$) coïncide avec l'instant où la vitesse de déformation a été ramenée à zéro. Les différentes régions qu'on peut identifier sur cette figure sont :

i) une première partie où τ croît linéairement avec la déformation. Elle correspond au régime élastique du matériau. La pente de la courbe permet dans ce cas de déterminer le module élastique de la suspension à fréquence nulle [9] ;

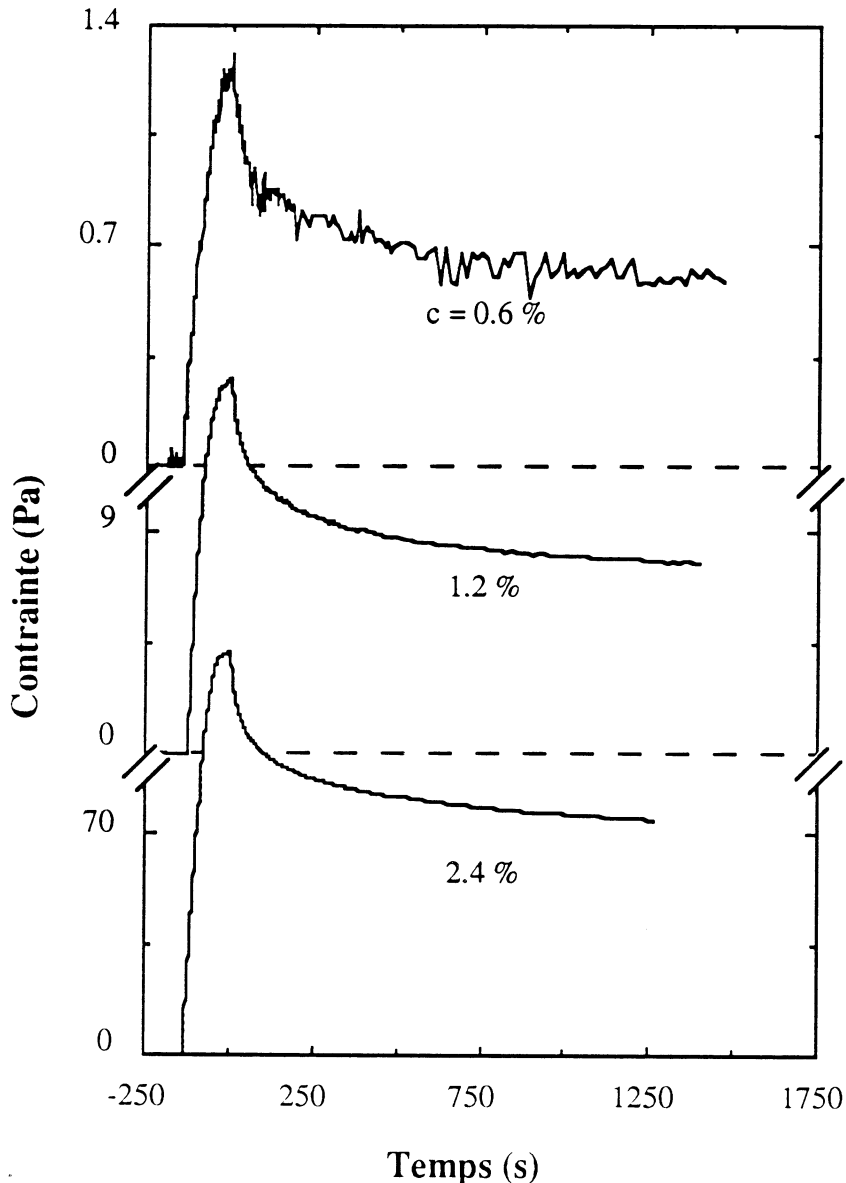


FIG. IV. Evolution temporelle de la contrainte à $c = 0.6, 1.2$ et 2.4% .

ii) comme le vane continue de tourner, la réponse du matériau devient non linéaire (non Hookeienne). Ce régime, représentant la seconde partie des courbes de relaxation, décrit le début de l'état plastique ;

iii) lorsque le régime élastique est dépassé, la déformation angulaire du matériau est arrêtée. On constate alors une décroissance de $\tau(t)$. Cette partie représente le régime de relaxation de l'échantillon après application d'une déformation finie.

A noter que des mesures effectuées sur une échelle de temps de plus de trois heures ont révélées une relaxation incomplète de τ . Cependant nous avons pu reproduire les mêmes résultats sur des échantillons ayant été utilisés un jour auparavant. Cette constatation suggère que, quelle que soit $c \leq 3 \%$, le temps nécessaire à une relaxation complète de τ est supérieur à 3 heures, mais reste en tout cas inférieur à 16 heures.

Il est intéressant de comparer les valeurs du module élastique à fréquence nulle, G_0 , mesurées par la méthode vane et celles obtenues par cisaillement oscillatoire, correspondant

à une extrapolation de G' à $\omega = 0$. La pente de la partie linéaire (premier régime noté "i") des courbes de variation temporelle de τ a pour expression :

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{2 \Omega R_c^2}{R_c^2 - R^2} G_0 \quad (2)$$

où R et R_c sont respectivement le rayon des palettes de la tige et le rayon extérieur de la géométrie. Ω représente la vitesse de rotation de la tige. Les variations de G_0 (méthode vane) et de G' à $\omega = 0$ (cisaillement oscillatoire) en fonction de $c - 0.3$ (%) sont illustrées dans la figure V. Nous présentons également sur cette figure une approximation en loi de puissance. Les deux méthodes sont en très bon accord et les résultats suggèrent une variation en loi d'échelles du module élastique en fonction de c , avec un seuil d'élasticité égal à 0.3 % et un exposant (α) de 2.3. Cependant il est encore difficile de parler à ce stade d'un phénomène critique. D'une part parce que la valeur de l'exposant trouvé diffère de celle qu'on peut obtenir par des modèles théoriques, type percolation scalaire où la valeur de l'exposant est de 1.9 et d'autre part la fenêtre de concentrations sur laquelle le module élastique suit cette variation est relativement étendue [1].

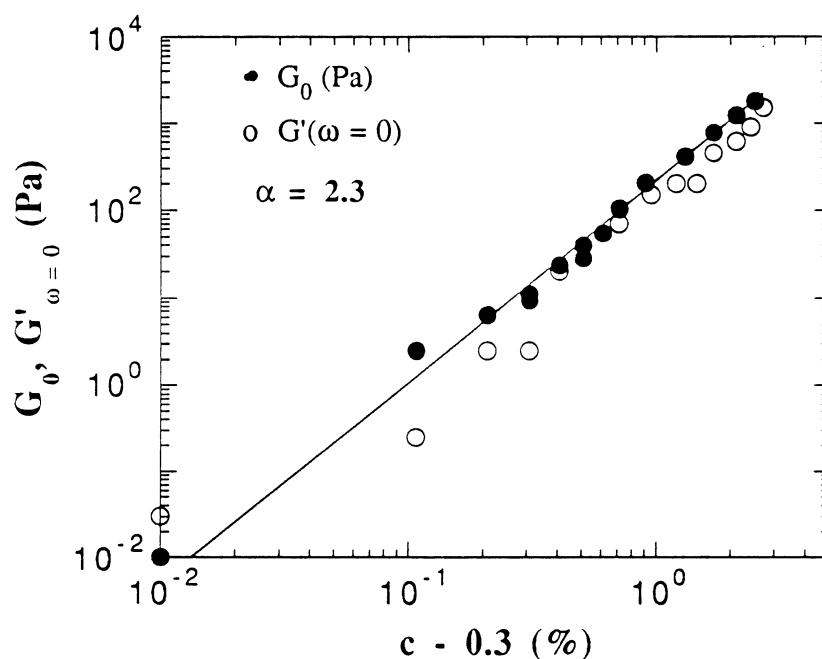


FIG. V. Variation des modules élastiques, à $\omega = 0$, en fonction de la concentration en solide, obtenus par les deux méthodes. α représente la pente de la droite.

Effet de la force ionique

L'effet de la force ionique, sur les propriétés rhéologiques a été mesuré sur des suspensions à $c = 3$ % par la méthode de cisaillement oscillatoire. La figure VI illustre les spectres $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ à 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} mol/litre de NaCl. Cette mesure révèle un résultat surprenant qui consiste en une variation non monotone de G' et G'' en fonction de I . En effet, on peut

remarquer que lorsqu'on passe d'une force ionique de 10^{-3} à 10^{-2} mol/litre G' et G'' augmentent sauf pour $\omega > 10$ rad/s où G'' chute brutalement. A $I = 10^{-1}$ mol/litre, la suspension se présente sous forme de floc. Il s'agit donc d'une phase complètement différente de l'état des deux premières suspensions.

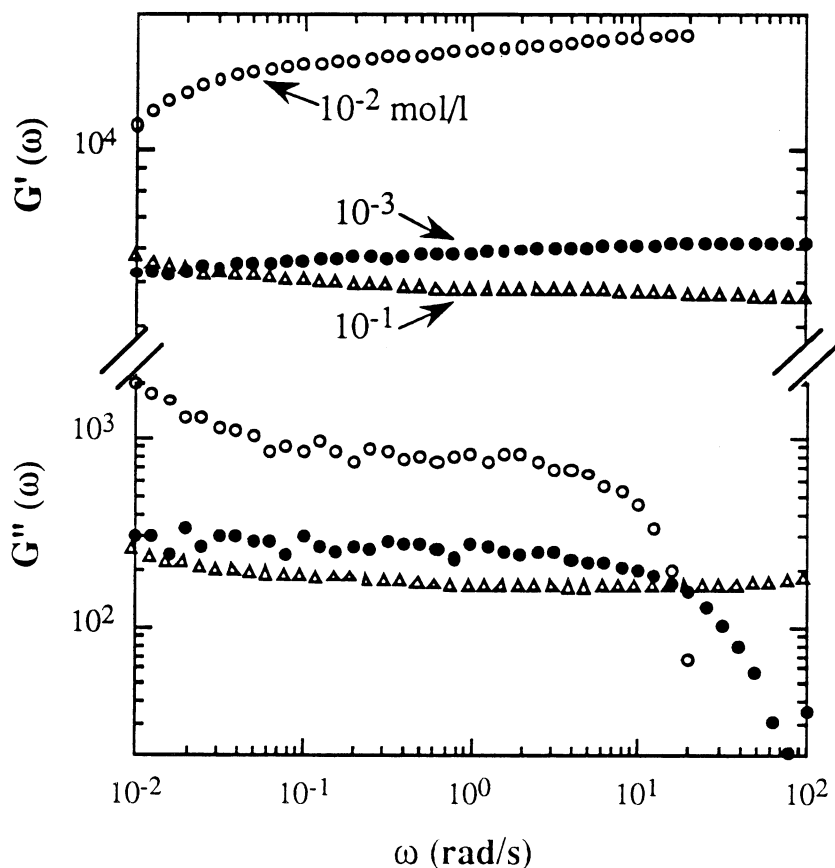


FIG. VI. Effet de la force ionique sur $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ à $c = 3\%$.

Discussion et conclusion

Les mesures de rhéologie en fonction de c révèlent l'apparition d'un seuil élastique à de très faibles concentrations, vers 0.3 % pour une force ionique $I = 10^{-2}$ mol/litre. Or à cette force ionique, la longueur de Debye est seulement de 30 Å alors qu'à $c = 0.3, 1$ et 3 % les distances moyennes entre particules sont respectivement de 500, 250 et 100 Å environ. Les répulsions électrostatiques sont donc fortement écrantées dans ce cas. La forte élasticité du système doit être due à un autre mécanisme d'interaction. Nous avons vu également que pour une suspension de 3 %, le module élastique est plus faible à $I = 10^{-3}$ qu'à 10^{-2} mol/litre. A $I = 10^{-3}$ mol/litre la portée des répulsions électrostatiques est de 100 Å. Dans ces conditions les particules habillées de leur nuage ionique sont clairement en contact. L'évolution de la rigidité du milieu en fonction de la force ionique pose un problème au regard de la théorie DLVO et des modèles concernant la viscoélasticité des suspensions de particules sphériques en régime de répulsion électrostatique [10, 11].

L'analyse de la relaxation de la contrainte fait apparaître une décroissance temporelle non exponentielle. Cependant il semble qu'une décroissance en exponentielle étirée rend bien compte des résultats expérimentaux à toutes les concentrations ($0.5 \leq c \leq 2.8 \%$). La forme de cette fonction est :

$$\tau(t) = A \exp\left[-\left(\frac{t}{t_0}\right)^\alpha\right] + B \quad (3)$$

où A (B) représente la partie de la contrainte (non) récupérable et α est un exposant valant ~ 0.4 quelle que soit la concentration. La valeur de t_0 est de l'ordre de 100 s. Cette dépendance temporelle suggère qu'on est en présence d'un système hiérarchisé où la relaxation se fait selon un ordre bien établi dépendant notamment de la taille et des interactions des amas formant le système [2].

Ce travail montre la diversité des états qu'on peut étudier à l'aide de la laponite. Les études en fonction de la concentration en solide et de la force ionique permettent d'explorer les états sol, gel et floc du système. Nous avons vu à l'aide d'un raisonnement simple concernant la portée des interactions électrostatiques et les distances moyennes entre particules que l'état de gel, caractérisé par le développement de propriétés élastiques, peut exister même dans le cas d'un écrantage des interactions répulsives électrostatiques.

Remerciement. Les mesures de rhéologie par la méthode vane ont été effectuées au centre de recherche de Dowell Schlumberger (Sainte Etienne). Nous remercions Dr G. Daccord pour son aide précieuse à ce sujet.

Références

- [1] M. A. V. Axelos et M. Kolb, Phys. Rev. Lett. 64, 1457 (1990).
- [2] D. Durand, M. Delsanti, M. Adam et J. M. Luck, Europhys. Lett. 3, 297 (1987).
- [3] I. C. Callaghan et R. H. Ottewill, Faraday Discuss. Chem. Soc. 57, 110 (1974).
- [4] B. Rand et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 76, 225 (1980).
- [5] J. D. F. Ramsay, J. Colloid interface Sci. 109, 441 (1986).
- [6] D. W. Thompson et J. T. Butterworth, J. Colloid interface Sci. 151, 236 (1992).
- [7] A. Guinier et G. Fournet, "Small-Angle Scattering of X-Rays," Willey, NY (1955).
- [8] R. G. Avery et J. D. F. Ramsay, J. Colloid interface Sci. 109, 448 (1986).
- [9] N. J. Alderman, G. H. Meeten et J. D. Sherwood, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 39, 291 (1991).
- [10] R. Buscall et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 78, 2889 (1982).
- [11] R. H. Ottewill, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 517 (1985).

CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES FLUIDES DE FORAGE MODELES

P. BAYLOCQ*, U. CARTALOS*, J.M. PIAU**

*Institut Français du Pétrole - 1-4, Avenue de Bois Préau
B.P. 311 - 92506 RUEIL MALMAISON Cédex

**Laboratoire de Rhéologie - B.P. 53X - 38041 GRENOBLE Cédex

INTRODUCTION

Pendant le forage pétrolier, un fluide circule de la surface au fond du puits à l'intérieur du train de tiges et du fond vers la surface dans l'espace annulaire entre le train de tiges et la formation forée.

Ce fluide crée d'une part une pression hydrostatique permettant d'assurer la stabilité des parois forées et empêche la venue de fluides provenant des nappes souterraines traversées. D'autre part, il remonte à la surface les déblais de la roche broyée par le trépan. La connaissance et le contrôle des propriétés rhéologiques du fluide, ainsi que le succès de la modélisation des écoulements, ont une incidence majeure sur le bon déroulement des opérations.

Une classe importante de fluides de forage, ou boues, est constituée essentiellement d'eau, d'argile de sel et de polymère. Pour ces fluides thixotropes à seuil, de nombreux problèmes de caractérisation rhéologique se posent : détermination précise du seuil d'écoulement, influence des sollicitations subies avant le test et connaissance précise de l'état de l'échantillon pendant le test.

Par ailleurs, il est courant d'interpréter le comportement des boues en écoulement de cisaillement à l'aide des modèles monodimensionnels indépendants du temps (Bingham, Hershel-Buckley etc...). Ces modèles sont capables de reproduire les rhéogrammes en régime permanent sur une gamme limitée de paramètres. Cependant, ils ne tiennent pas compte des propriétés thixotropes, et ne peuvent prédire le comportement des fluides en régime transitoire qui peut être un facteur déterminant dans certaines phases du forage comme le démarrage-arrêt des opérations et la descente-remontée du train de tiges.

L'objectif de cette étude est d'une part de caractériser le comportement rhéologique des fluides de forage en cisaillement simple, en suivant un protocole bien défini permettant de faire face aux problèmes liés à la thixotropie.

D'autre part, on utilise un modèle constitutif récemment développé (réf.1), pour interpréter l'ensemble des observations effectuées dans ce travail (régime permanent et transitoire). Ce modèle est bâti sur des considérations thermodynamiques et contient des paramètres décrivant la déformation élastique, la rupture et la formation des floccs. Grâce à sa structure tensorielle, ce modèle est un outil particulièrement bien adapté pour l'étude des écoulements complexes.

LE MODELE CONSTITUTIF

1- Considérations générales.

Le modèle développé dans la réf. 1 concerne les systèmes dispersés composés de particules solides, dont les dimensions font partie de la gamme colloïdale, suspendues dans un fluide de

faible viscosité. On s'intéresse au cas où des interactions attractives peuvent exister entre les particules.

Au delà d'une concentration critique, une structure tridimensionnelle peut être formée au sein d'un tel système, qui se comporte alors comme un solide élastique, tant que les efforts appliqués restent suffisamment faibles. Cependant, quand les efforts dépassent une valeur critique, la structure se casse en une série de floccs dont la taille moyenne diminue quand l'intensité de la force augmente. Lorsque le fluide est à nouveau au repos, les liaisons interparticulaires se restaurent progressivement jusqu'à retrouver éventuellement l'état initial. De ces considérations résultent les propriétés thixotropes et élastiques des systèmes dispersés concentrés : la thixotropie est due à l'évolution de la microstructure dans le temps et l'élasticité découle des interactions entre les particules.

La nature exacte des interactions est en général mal connue. C'est notamment le cas des suspensions d'argile, pour lesquelles le mécanisme précis de gélification reste controversé (réfs. 2,3). On peut néanmoins supposer que ces interactions peuvent être décrites par des relations phénoménologiques, qui reflètent le processus de rupture et de formation de floccs.

2- Les interactions au sein du système.

D'après le modèle de la réf. 1, les propriétés rhéologiques des systèmes dispersés concentrés résultent principalement de deux types d'interactions:

- **des interactions entre particules** qui conduisent à la création de floccs. Elles naissent du rapprochement de deux particules éloignées. Mais elles disparaissent lorsque la distance entre deux particules voisines devient trop importante. Il s'agit là d'un phénomène irréversible que l'on désigne par le terme de rupture. On distingue donc deux effets énergétiques: stockage de l'énergie dû aux interactions élastiques entre particules et dissipation irréversible due aux ruptures.

- **des interactions hydrodynamiques** entre le fluide et les particules en suspension, donnant naissance à une dissipation visqueuse, comme dans le cas d'une suspension de particules inertes.

3- Présentation du modèle.

De ce qui précède, nous pouvons dire que la contrainte totale est la somme de deux termes :

$$\underline{\underline{\sigma}} = 2\eta\underline{\underline{e}} + \underline{\underline{\sigma}}_p \quad (1)$$

Le premier terme de droite représente la contribution des interactions hydrodynamiques. η est la viscosité d'une suspension de particules inertes de même taille et à la même concentration. $\underline{\underline{e}}$ est le tenseur des taux de déformation.

Le deuxième terme représente la contribution des interactions élastiques entre les particules, et se calcule à partir de considérations thermodynamiques. En supposant que le milieu est en équilibre local et que son état peut être décrit par une seule variable caractérisant les déformations réversibles, on arrive à (refs.1,4) :

$$\underline{\underline{\sigma}}_p = -p\underline{\underline{\delta}} + G\underline{\underline{C}} \quad (2)$$

p est la pression moyenne et $\underline{\underline{\delta}}$ le tenseur unité.

$$\frac{d\underline{\underline{C}}}{dt} - (\underline{\underline{\nabla}}\underline{\underline{v}}) \cdot \underline{\underline{C}} - \underline{\underline{C}} \cdot (\underline{\underline{\nabla}}\underline{\underline{v}})^T = -2\underline{\underline{C}} \cdot \underline{\underline{e}}^{ir}(\underline{\underline{C}})$$

$$\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{F}} \cdot \underline{\underline{F}}^T \text{ décrit la déformation moyenne des floccs. } \underline{\underline{F}} \text{ est le tenseur de Finger,} \quad (3)$$

et G le module élastique.

$\underline{\underline{\nabla}}\underline{\underline{v}}$ est le tenseur des taux de déformations

$\underline{\underline{e}}^{ir}(\underline{\underline{C}})$ est la partie irréversible du tenseur des taux de déformations. Elle se calcule à partir du tenseur $\underline{\underline{C}}$ et de ses deux invariants I_1 et I_2 :

$$\underline{e}^{ir}(\underline{C}) = \frac{B}{4} \left(\underline{C} - \underline{C}^{-1} - (I_1 - I_2) \frac{\delta}{3} \right) \quad (4)$$

B mesure l'intensité des phénomènes de rupture. On suppose que l'état de rupture peut être décrit par une variable scalaire ξ ($0 \leq \xi \leq 1$ avec $\xi = 0$ lorsqu'il n'y a pas de rupture - on a alors un gel - et $\xi = 1$ lorsque le nombre de ruptures par unité de volume est maximum). L'expression phénoménologique suivante est proposée pour B (réf.1) :

$$B = \frac{\left(1 + \hat{\xi}\right)^n - 1}{n} \quad \text{avec} \quad \hat{\xi} = \frac{\xi}{1 - \xi}$$

n est un paramètre du modèle. Ainsi, B s'annule avec x, selon le mécanisme de seuil proposé dans la ref.5.

Enfin, à partir des considérations énergétiques sur la dissipation à l'échelle microscopique (refs.1,4) on détermine la loi d'évolution de ξ en fonction des conditions d'écoulement :

$$k \frac{d\xi}{dt} + \frac{\xi}{\theta} = \frac{E}{Z_c} (1 - \xi) \quad (5)$$

avec $E = \sqrt{2 \text{tr}(\underline{e} \cdot \underline{e})}$ et $\sigma_c = GZ_c$, σ_c et Z_c sont respectivement la contrainte seuil et la déformation critique. Les paramètres du modèle (η , G, n, θ , k) sont calculés à partir d'un nombre limité de tests rhéologiques.

Les équations (1) à (5) constituent le modèle rhéologique. Un aspect important de ce système d'équations est qu'elles peuvent décrire à la fois le comportement solide et liquide, sans introduire la notion de seuil mathématique (ref.5).

4- Analyse du modèle en régime permanent.

D'après le modèle, pour un cisaillement simple en régime permanent, la contrainte σ est donnée par

$$\frac{\sigma}{\sigma_c} = \frac{n\Gamma}{(1+\Gamma)^n - 1} + \frac{\eta}{\theta G} \Gamma \quad \text{avec} \quad \Gamma = \frac{\gamma\theta}{Z_c}$$

En fonction de la valeur des paramètres n, θ , η , G les rhéogrammes peuvent avoir un minimum, si la condition $n > 1 + 2 \eta / \theta G$ est vérifiée (réf.1).

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

1- Matériaux et techniques utilisées

L'argile utilisée dans cette étude est la Greenbond de la société CKS. L'analyse par microscopie et diffraction des rayons X (réf. 7) a montré qu'il s'agit d'une montmorillonite dont les cations compensateurs sont Ca^{2+} et Na^+ . La taille des feuillets est de l'ordre de 1 à 2 μm .

Le polymère est un polysaccharide bactérien : le xanthane, de masse moléculaire $5.5 \cdot 10^6$ daltons. Sa structure en double hélice lui donne une rigidité importante. Selon les conditions de salinité et de température, il peut se dissocier en simple hélice, ce qui modifie ses propriétés viscosifiantes (réfs. 8,9). Le sel est du chlorure de potassium de la société MERCK.

Le mode de préparation étant très influent sur les propriétés de ces fluides, nous avons toujours suivi le même protocole préparatoire, à savoir: gonflement de l'argile dans de l'eau déminéralisée pendant 24 heures puis ajout de sel. Pour les suspensions contenant du polymère, nous avons préparé une suspension de bentonite et une solution de polymère (deux fois plus concentrées que la concentration finale souhaitée), que nous avons mélangées l'une à l'autre. Le pH des différents fluides varie entre 8 et 9.

Nous présentons dans cette communication les résultats obtenus pour deux types de fluide. Une suspension bentonite/électrolyte avec et sans polymères. Les compositions (en pourcentage poids) sont données dans le tableau suivant :

Nom du fluide	% KCl	% Bentonite	% Xanthane
B50K1	0.1	5	0
B50K1X3	0.1	5	0.3

Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur différents rhéomètres: un rhéomètre à contrainte imposée (Carrimed CSL 100) en géométrie cône-plan, deux rhéomètres à vitesse imposée (Low Shear 30 Contraves et Haake RV20) en géométrie cylindres coaxiaux, ainsi qu'un rhéomètre capillaire fabriqué à l'Institut Français du Pétrole. L'utilisation de plusieurs appareils permet d'étendre la gamme de mesure et d'examiner la cohérence des résultats (une bonne corrélation entre les rhéomètres est un gage de sûreté).

Les tests en régime dynamique ont été réalisés dans la zone de viscoélasticité linéaire. Les données en écoulement dans un capillaire ont été traitées en tenant compte des corrections habituelles (Bagley, Rabinovitch).

Un montage spécial a été utilisé pour éviter les problèmes d'évaporation aux bords de la géométrie de mesure. Grâce à l'efficacité de ce système on a pu effectuer des essais fiables d'une durée supérieure à 24 heures. L'absence d'effets de glissement sur les mesures a été vérifiée en utilisant des surfaces rugueuses (cf. ref.6).

2- Protocole de caractérisation

Les propriétés de thixotropie et de viscoélasticité, ainsi que l'existence d'un seuil d'écoulement nous amènent à adopter le protocole suivant.

a) - Détermination du temps de restructuration.

Pour cela, on précisaille le fluide suffisamment longtemps pour atteindre le régime permanent, puis on le soumet à un cisaillement harmonique, en se plaçant à une fréquence donnée et à une déformation assez faible pour ne pas perturber la structure moléculaire, tout en enregistrant l'évolution de la viscosité et de la rigidité dynamiques dans le temps. Lorsqu'elles deviennent constantes l'équilibre est atteint, la microstructure du fluide est dans un état stable noté ζ_0 . Le temps écoulé depuis le début de l'expérience représente le temps de restructuration T_0 .

On définit ainsi un état de référence qui devra indispensablement être pris comme état initial dans toutes les expériences suivantes.

Le calcul de T_0 peut aussi se faire en effectuant une série de cisaillements entrecoupés de périodes de repos croissantes. Lorsque le gradient enregistré entre deux expériences consécutives est le même, le fluide est dans un état stable. Cependant, cette expérience est beaucoup plus longue et plus difficile à mettre en oeuvre que la précédente.

b) - Détermination du seuil d'écoulement.

On réalise une série de fluages en augmentant la contrainte. Deux types de comportements peuvent être observés :

- Comportement type solide (figure 1a):

La déformation atteint un plateau, le fluide ne s'écoule plus. Ces tests permettent de calculer le module élastique G , pente de la courbe obtenue en traçant la contrainte en fonction de la déformation élastique.

- Comportement type liquide (figure 1b):

Pour des contraintes légèrement supérieures au seuil, on a un premier régime instable ($t_0 < t < t_1$) qui provient de la rupture du gel en une série de floes. Au bout d'un certain temps t_1 (temps qui diminue avec l'intensité de la contrainte), les floes se désagrègent et leurs tailles

diminuent. On observe alors une croissance plus rapide de la déformation ($t_1 < t < t_2$), avant d'atteindre le régime permanent ($t > t_2$) où l'on a équilibre entre les phénomènes de création et de rupture de liaisons interparticulaires. Le temps t_2 peut être long (plusieurs heures). Il faut donc prendre garde à bien adapter la durée des tests de manière à atteindre le régime permanent.

Pour des contraintes largement supérieures au seuil, le premier régime n'est pas visible en raison de la rapidité des phénomènes.

c) - Détermination du rhéogramme.

Le rhéogramme se détermine en effectuant une montée puis une descente en contrainte. Cependant, il est indispensable de s'assurer que le régime permanent est atteint. Il est donc préférable d'effectuer des plateaux en contrainte ou en vitesse de déformation, plutôt que de réaliser une montée automatique.

d) Étude des régimes transitoires.

Les régimes transitoires sont obtenus lors de brusques variations de contrainte ou de gradient. Nous avons réalisé les expériences suivantes:

- échelon en contrainte ou en gradient à partir de l'état de référence.
- précisaillement suivi d'un échelon en contrainte ou en gradient.
- relaxation en contrainte ou en gradient.

Il faut cependant bien connaître les caractéristiques de l'appareil (temps de réponse, cinétique réelle imposée au corps mobile en régime transitoire ...) et avoir un système d'acquisition performant pour pouvoir enregistrer l'information dès les premiers instants.

RESULTATS

1- Le temps de restructuration.

La détermination du temps de restructuration de la suspension sans xanthane (B50K1) s'est faite après avoir soumis le fluide à un précisaillement (couple de 150 $\mu\text{N/m}$ pendant 2 minutes). La figure 2 montre que G' et G'' deviennent constants au bout de 18 heures. C'est le temps nécessaire au fluide pour atteindre l'état thermodynamiquement stable ζ_0 .

La suspension avec polymère B50K1X3 a été précisailée à 500 $\mu\text{N/m}$ pendant 2 minutes. Son temps de restructuration est de l'ordre de 20 heures .

2- Le seuil d'écoulement.

Le fluide sans polymère B50K1 a un seuil de 3 Pa, contrainte pour laquelle la déformation atteint un plateau. Cependant, dès que cette valeur est dépassée on passe d'un gradient nul à un gradient de 115 s^{-1} . On a un véritable saut qui laisse supposer l'existence d'une instabilité. Les tests réalisés avec des surfaces rugueuses n'ont pas mis en évidence la présence d'un glissement à la paroi.

Le fluide avec polymère B50K1X3 a un seuil de 6 Pa. Les tests de fluage se sont déroulés sur des intervalles de temps beaucoup plus longs (plusieurs heures) qu'avec B50K1 car les effets sont beaucoup plus lents et moins marqués. Il n'y a, par exemple, pas de brusque saut en gradient de vitesse quand on franchit le seuil d'écoulement.

La détermination du module élastique s'est faite en portant pour chaque contrainte inférieure au seuil la valeur de la déformation élastique (figure 3). Si les points sont alignés aux faibles contraintes, il semble qu'ils s'écartent de la droite aux contraintes plus fortes. Ceci peut s'expliquer par le fait que les tests de fluage ont été réalisés les uns à la suite des autres, si bien que entre deux tests consécutifs, le fluide subit de légères déformations irréversibles qui modifient un peu sa structure.

La pente de la courbe donne $G = 42 \text{ Pa}$ pour B50K1 et $G = 44 \text{ Pa}$ pour B50K1X3. Le polymère n'affecte donc pas le module élastique du système. Son effet est par contre d'élargir la gamme (contrainte-déformation) du comportement solide.

3- Les rhéogrammes.

Le rhéogramme de la suspension contenant du xanthane B50K1X3 (figure 4a) a été déterminé à l'aide de différents rhéomètres. Les résultats obtenus avec les rhéomètres rotatifs nous ont permis de calculer les paramètres n , η , θ du modèle. Le calcul donne :

$$n = 1,045 \quad \eta = 0,00975 \text{ Pas} \quad \theta = 65000 \text{ s.}$$

La corrélation entre le modèle et l'expérience est excellente (figure 4b) sur toute la gamme explorée, comprenant les données du rhéomètre capillaire.

Le rhéogramme de la suspension sans polymère B50K1 (figure 5a) montre que l'on a bien un seuil de 3 Pa (voir 2-). Une fois cette contrainte dépassée, on a un brusque saut de gradient de vitesse (voir protocole de détermination figure 5b segment BC). Si après une montée (segment CD), on réalise une descente en contrainte (segment DE), on s'aperçoit que le rhéogramme a un minimum pour une contrainte de 1,5 Pa (gradient de 15 s^{-1}). En dessous de celle-ci le gradient est nul (segment EF). On remarquera qu'il n'y a pas de points expérimentaux aux faibles gradients (pointillés sur la figure 5b), car dans cette partie descendante la structure du fluide est instable (réf 1).

Il y a une très bonne corrélation entre la théorie qui prévoit aussi l'existence d'un minimum et l'expérience. Les paramètres du modèle pour ce fluide sont :

$$n = 0,79 \quad \theta = 0,5 \text{ s} \quad \eta = 0,012 \text{ Pas}$$

4- Les régimes transitoires.

Nous présentons les résultats obtenus sur le rhéomètre Haake à vitesse contrôlée, équipé d'un enregistreur multivoies. Plusieurs fluides Newtoniens ont été testés afin de déterminer les caractéristiques de l'appareil (temps de réponse, cinétique...) qui ont été prises en compte pour la modélisation.

• Fluide bentonite/xanthane.

La réalisation d'un échelon en gradient de vitesse de 5 s^{-1} après 24 heures de repos montre un dépassement de contrainte suivi d'une décroissance vers la valeur du régime permanent (figure 6). En effet, le fluide est au départ sous la forme d'un gel, qui se brise lentement lorsqu'on lui applique un gradient de vitesse, les liaisons interfloculaires diminuent, il y a dissipation de l'énergie élastique si bien que la contrainte diminue.

Lorsque le fluide est maintenu au repos seulement 6 heures, le dépassement est moins important car le fluide n'est pas complètement structuré (Temps de repos $< T_0$). Enfin, quand le fluide est précisailé, le dépassement disparaît car le gel est détruit. Sur la figure 6, on a aussi porté les prédictions du modèle pour les trois démarrages précédents.

La comparaison entre l'expérience et la théorie est encore satisfaisante.

• Fluide bentonite.

Les expériences ont consisté à cisailier le fluide à 100 s^{-1} suffisamment longtemps pour atteindre le régime permanent, puis à réaliser quasi-instantanément un saut à 200, 300, 400 et 500 s^{-1} . On peut encore voir (figure 7) la présence de dépassements de contrainte suivis d'une diminution de la contrainte due à des ruptures de liaisons interparticulaires.

Le modèle retrace bien l'allure générale des courbes.

CONCLUSION

Au regard des résultats de ce travail, nous pouvons dire que l'étude des suspensions de bentonite est très délicate et doit se faire suivant un protocole particulier. Nous avons vu que le temps de restructuration est une donnée majeure, car lui seul permet de définir un état stable de référence.

Les tests de fluage nous ont permis de déterminer le seuil d'écoulement, ainsi que de caractériser le comportement en dessous du seuil. L'utilisation de différents rhéomètres a permis d'établir le rhéogramme des fluides sur une large gamme de paramètres. Il a en particulier été montré que les rhéogrammes des suspensions d'argile peuvent posséder un minimum fini.

Des différences qualitatives et quantitatives ont été établies suivant la présence ou non d'un

polymère rigide en solution. Le polymère n'influe pas sur la rigidité du matériau en dessous du seuil de contrainte. Par contre sa présence augmente le seuil d'écoulement et fait disparaître le minimum du rhéogramme. Des études sont en cours pour relier ces observations à des mécanismes physicochimiques.

Le modèle constitutif utilisé permet de modéliser l'ensemble des phénomènes observés. En particulier, il peut reproduire le comportement des fluides en régime transitoire suite à des sauts de vitesse de déformation ainsi que la restructuration progressive suite à un cisaillement.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ph. Coussot, A. Leonov et J.M. Piau, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, soumis
2. H. Van Olphen, "An Introduction to Clay Colloidal Chemistry", 2nd edition, Wiley, New York, 1977
3. J. D. F. Ramsay, *J. Colloid Interface Sci.*, 109 (1986) 441
4. A. Leonov, *J. Rheol.* 34 (1990) 1039
5. P. Doremus et J.M. Piau, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 1991 vol.39 p. 335-352.
6. A. Magnin et J.M. Piau, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 1990 vol.36 p. 85-108
7. L. Loeber, DEA Sciences Pétrolières, ENSPM, Octobre 1990.
8. G. Muller et L. Lecourtier, *Carb. Polym.*, 1988, 9, 213.
9. J. Lecourtier, G. Chauveteau et G. Muller, *Int. J. Biol. Macrom.*, 1986, 8, 306.

LISTE DES FIGURES

- Figure 1a : courbe typique de fluage obtenue à partir l'état de référence à l'équilibre, pour une contrainte imposée inférieure au seuil.
- Figure 1b : courbe typique de fluage obtenue à partir l'état de référence à l'équilibre, pour une contrainte imposée légèrement supérieure au seuil.
- Figure 2 : étude de la restructuration de la suspension sans polymère (B50K1) après un pré-cisaillement (couple de 150 $\mu\text{N/m}$) pendant 2 minutes. Enregistrement de G' et G'' dans le temps.
- Figure 3 : étude des modules d'élasticité des fluides avec et sans polymère (B50K1 et B50K1X3). Contrainte en fonction de la déformation élastique déterminée lors du fluage.
- Figure 4a : rhéogramme du fluide avec polymère (B50K1X3) obtenu avec différents appareils.
- Figure 4b : comparaison entre les résultats théoriques et l'expérience pour le fluide avec polymère (B50K1X3).
- Figure 5b : comparaison entre les résultats théoriques et l'expérience pour le fluide sans polymère (B50K1). Mise en évidence du minimum.
- Figure 6 : modélisation d'un échelon en gradient de vitesse de 5 s^{-1} après différentes périodes de repos (0h, 6h, 24h) pour le fluide avec polymère (B50K1X3).
- Figure 7 : modélisation de sauts en gradient de vitesse (de 100 s^{-1} à 200, 300, 400, 500 s^{-1}) pour le fluide sans polymère (B50K1).

CONTRAINTE IMPOSEE < SEUIL

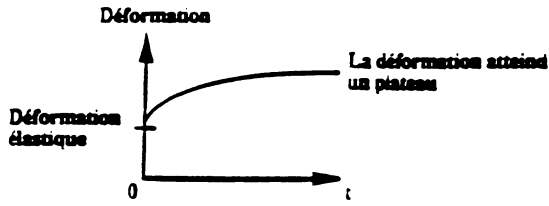


Figure 1a

CONTRAINTE IMPOSEE > SEUIL

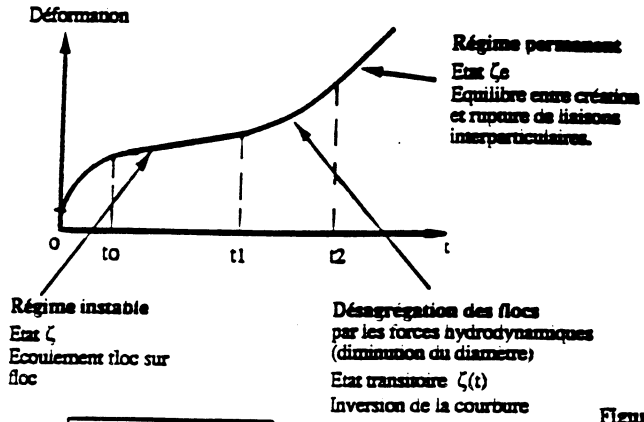


Figure 1b

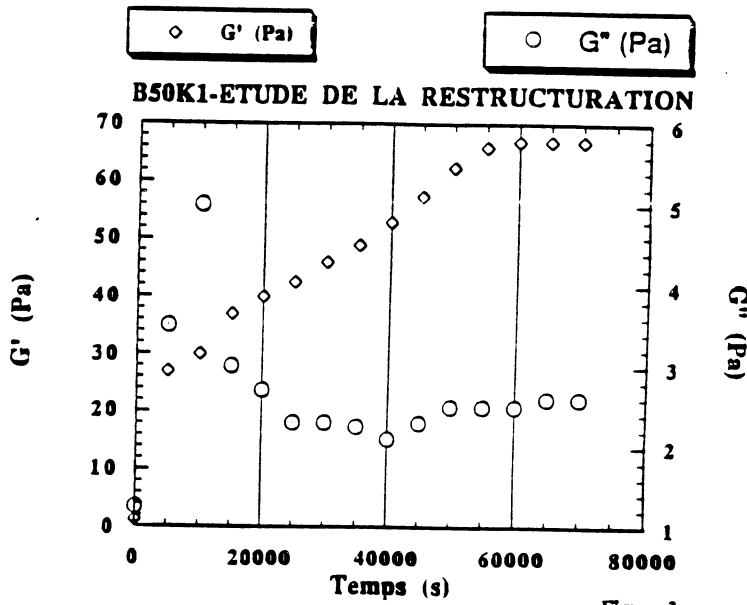


Figure 2

MODULE D'ELASTICITE DES SUSPENSIONS B50K1 ET B50K1X3

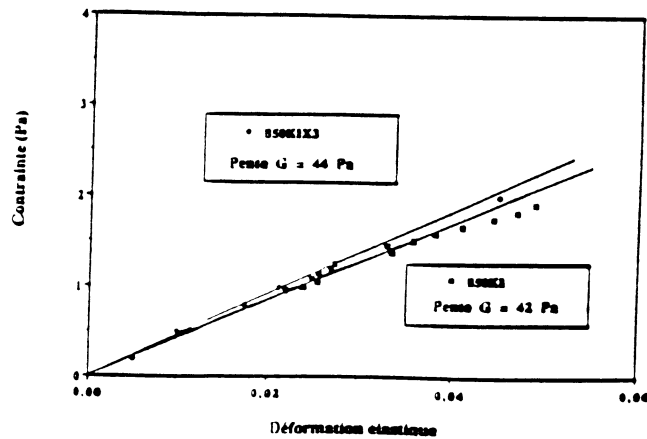
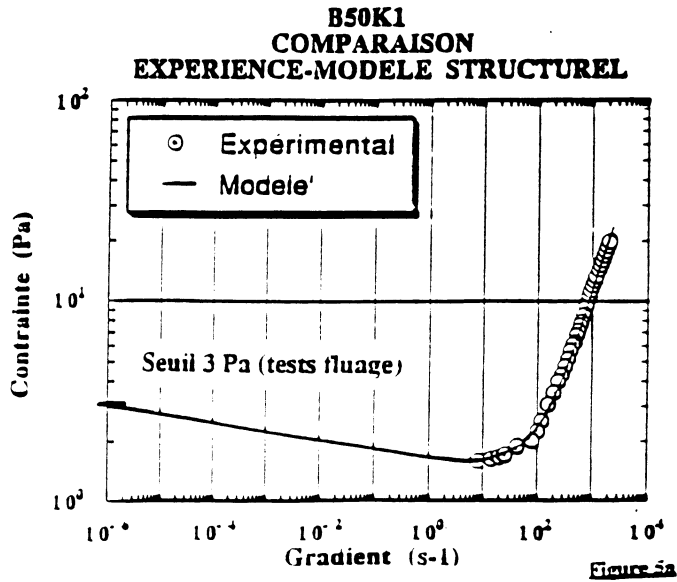
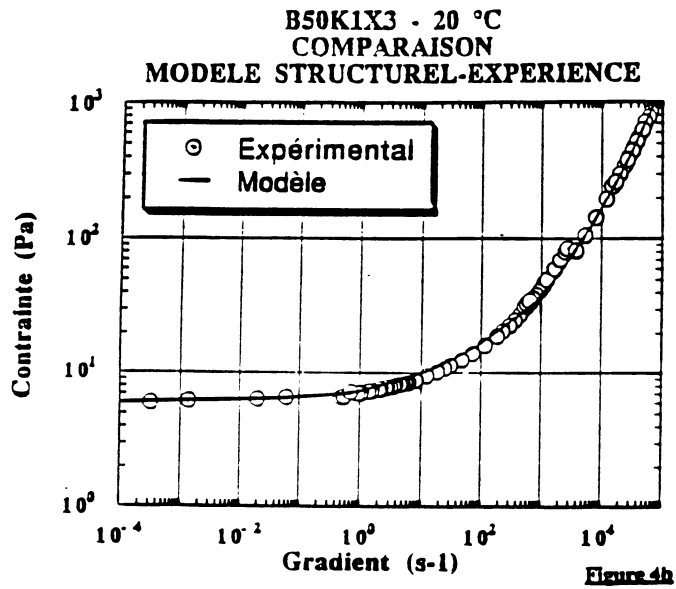
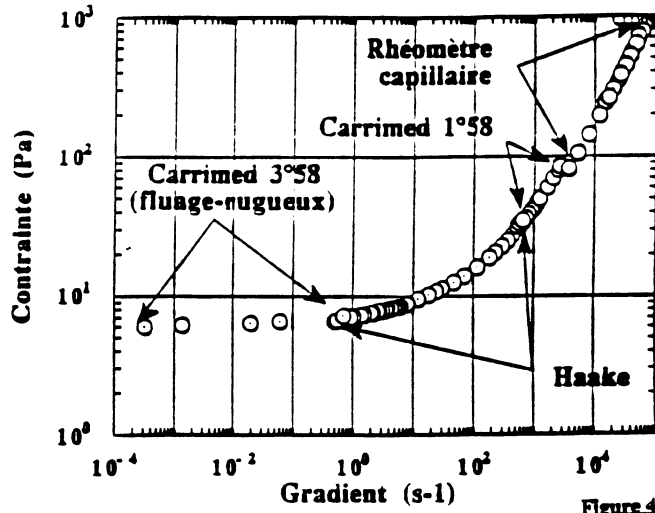


Figure 3

RHEOGRAMME DE B50K1X3



**PROTOCOLE DE DETERMINATION
DU RHEOGRAMME**

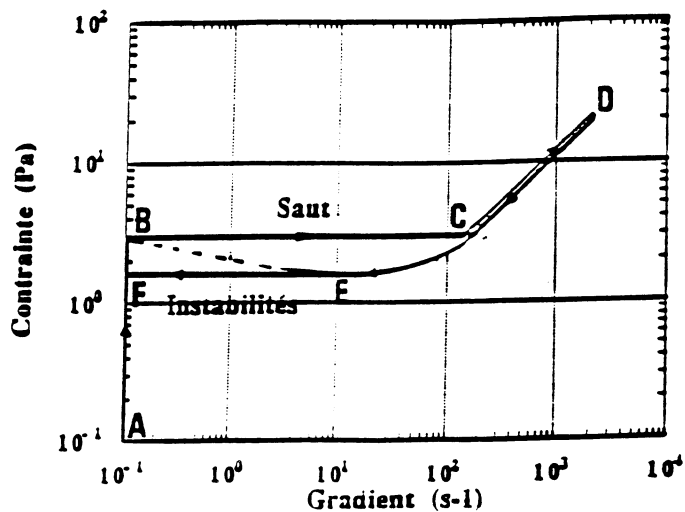


Figure 5b

**B50K1X3 T=20°C
REPONSE A UN SAUT EN GRADIENT DE 5 S-1
APRES DIFFERENTES PERIODES DE REPOS**

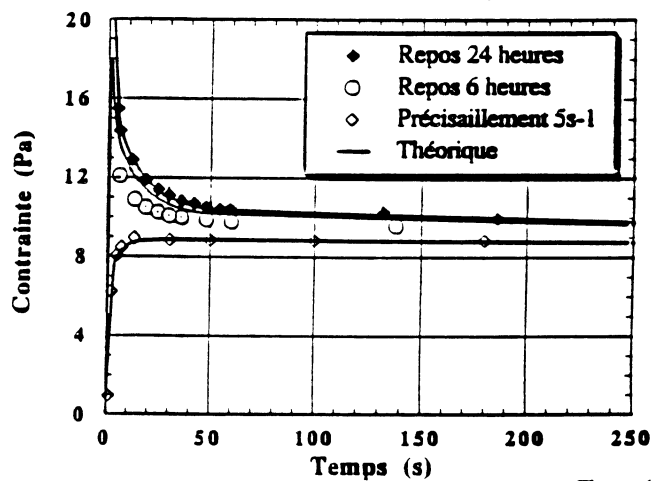


Figure 6

**B50K1
BRUSQUES VARIATIONS
DE GRADIENT**

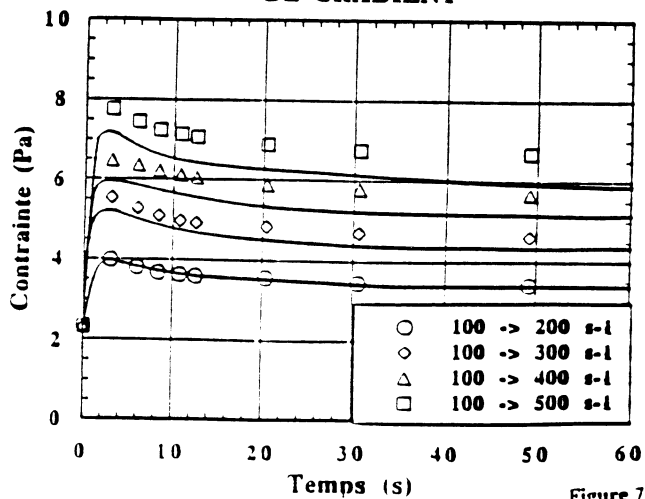


Figure 7

RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS COLLOIDALES : LES GRAISSES LUBRIFIANTES

R. MAS, A. MAGNIN

Laboratoire de Rhéologie (URA 1510)
B.P. 53 X - 38041 GRENOBLE Cédex

1. INTRODUCTION

Les graisses lubrifiantes sont des suspensions colloïdales. La phase liquide (lubrifiant) est une huile minérale ou synthétique représentant 80 à 95% de la masse de la graisse. La phase solide (épaississant) est formé par des chaînes de molécules de savon métallique. Ces chaînes s'agencent pour former un réseau tridimensionnel gélifiant (NLGI, 1987).

L'étude rhéométrique présentée ici montrera que de telles suspensions posent les problèmes du glissement à la paroi, de la fracturation (Magnin et Piau, 1989) et nécessitent la connaissance de l'état structural de l'échantillon. La mise en oeuvre de méthodologies de mesure particulières permettra de mettre en évidence les comportements rhéologiques de ces suspensions: thixotropie, seuil d'écoulement, sensibilité à la température, viscoélasticité non linéaire...(Mas et Magnin, 1992).

Les graisses seront étudiées en rhéométrie rotative, en régime permanent, transitoire et dynamique lors de sollicitations à couple ou vitesse imposée.

2. LES GRAISSES TESTEES

Ces graisses lubrifiantes sont fabriquées par ESSO et SHELL, et sont destinées à la lubrification des roulements. Pour des raisons de simplifications, nous les dénommerons par la suite graisse A (épaississant: complexe de calcium) et B (épaississant: hydroxystéarate de lithium).

La microscopie électronique à balayage montre que la structure de la phase gélifiante est formée par des bâtonnets de dimensions: $0,2 \times 0,2 \times 1 \mu\text{m}$ pour la graisse A, tandis que la structure de la graisse B est constituée d'un enchevêtrement de fibres de dimensions caractéristiques $0,1 \times 0,2 \times 10 \mu\text{m}$. Ces fibres et bâtonnets sont formés par des arrangements de molécules de savon liées par des interactions hydrogènes et semi-polaires. Ce sont les forces de Van-der-Walls qui sont responsables de l'enchevêtrement des fibres et des groupements de bâtonnets.

3. LES RHEOMETRES

La rhéométrie rotative, configuration cône-plan, a été utilisée tout au cours de l'étude car elle permet l'exploitation des régimes transitoires, les mesures en régime dynamique et la caractérisation de la thixotropie, en plaçant l'échantillon dans un état de cisaillement homogène. De plus, il est possible de visualiser le champ de déformation (Sacchetti, 1985 ; Magnin et Piau, 1989).

Les rhéométries à vitesse et à couple contrôlé ont été utilisées dans cette étude respectivement à l'aide du RMS 800 (Rheometrics) et du CS 100 (Carri-Med).

4. ECOULEMENT EN REGIME PERMANENT DANS LE CAS DE L'ADHESION ET DU GLISSEMENT AUX PAROIS

En rhéométrie rotative, le glissement de l'échantillon aux parois entraîne l'impossibilité de toute exploitation quantitative de l'essai, car l'état de cisaillement du matériau est inconnu (Magnin et Piau, 1989).

Les figures 1 et 2 présentent les courbes d'écoulement en régime permanent (contrainte de cisaillement τ en fonction du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$) pour les deux graisses dans les conditions glissement et adhésion. La méthodologie des essais à vitesse imposée utilisés ici est présentée au paragraphe 5/1, après malaxage des échantillons au "Worker" (NLGI, 1987).

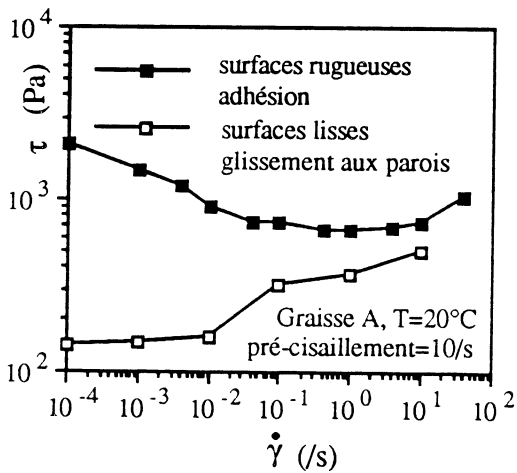


Fig.1: Graisse A, écoulement en régime permanent.

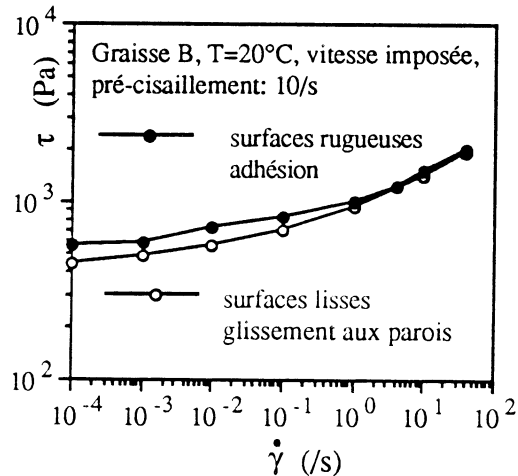


Fig.2: Graisse B, écoulement en régime permanent.

Le glissement aux parois a été mis en évidence par visualisation du cisaillement réel par marquage des surfaces libres d'outils et échantillons.

Le glissement est évité par l'utilisation de surfaces dont la rugosité est supérieure à l'échelle de longueur de la structure des graisses.

La figure 1 montre que le glissement masque complètement le caractère à minimum de contrainte pour la graisse A. La contrainte minimum est d'environ 660 Pa, correspondant à un gradient de vitesse de cisaillement de 1 s^{-1} . Pour tout autre écoulement plus lent ou plus rapide correspond une contrainte de cisaillement supérieure (Coussot et al., 1992). Ce matériau original fera l'objet d'études approfondies dans un article à venir.

La graisse B (figure 2) est un fluide à seuil et rhéofluidisante au delà. Son seuil d'écoulement peut être estimé à 540 Pa d'après les mesures avec adhésion à la paroi. Le glissement provoque un décalage de la courbe d'écoulement vers des contraintes plus faibles, il fausse en particulier la mesure du seuil d'écoulement. Le ressuage peut être à l'origine de la formation d'une couche d'huile entre outils et échantillon favorisant le glissement.

De plus, le glissement peut ne pas se produire aux premiers instants du cisaillement puis se développer ultérieurement, ce qui conduit à des instabilités comme l'illustre la figure 3, représentant la déformation γ en fonction du temps. La première partie de la courbe est une déformation élasto-plastique pure, car la contrainte imposée est inférieure au seuil d'écoulement de la graisse B. Puis le glissement se développe à partir de 120 secondes faisant croire à un écoulement de cisaillement permanent.

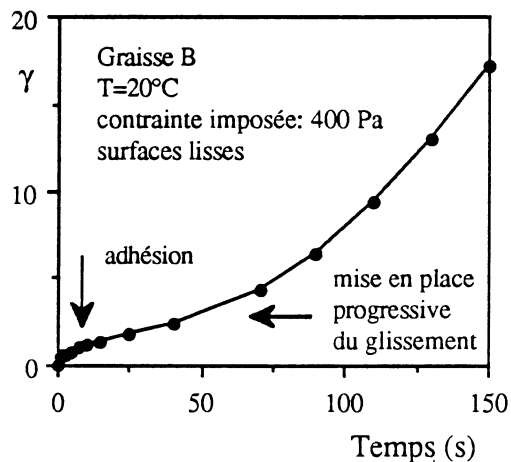


Fig.3: Graisse B: instabilités provoquées par le glissement.

5. METHODOLOGIES DE MESURES

5.1. Essai à vitesse imposée

Des phénomènes comme la thixotropie impliquent qu'il est fondamental de maîtriser et connaître l'état de l'échantillon. L'essai à double créneaux de vitesse imposée séparés par un temps de repos, permet de fixer l'histoire en cisaillement du matériau étudié et d'extraire de nombreuses informations sur sa rhéologie (Kosinski, 1985 ; Cheng, 1987), voir figure 4.

Cette méthodologie d'essai a été retenue car en faisant varier les paramètres $\dot{\gamma}_p$, $\dot{\gamma}$, t_r , elle donne accès à de nombreuses informations par l'exploitation des régimes transitoires et permanents en contrainte, en particulier du second créneau de cisaillement et de la relaxation qui en suit:

- obtention de la courbe d'écoulement en régime stationnaire, seuil d'écoulement.
- thixotropie: mesure des temps de destruction et de restructuration du matériau
mesure de la reprise de consistance par l'intensité des pics de dépassement de contrainte.
- mesure des temps de relaxation ainsi que du seuil en relaxation.

Un matériau thixotrope admet comme réponse transitoire un dépassement de contrainte traduisant une partie de efforts à fournir pour désorganiser la structure mise en place pendant le temps de repos. Plus le produit est thixotrope (ou le temps de repos est long) et plus l'intensité du dépassement de contrainte est élevée.

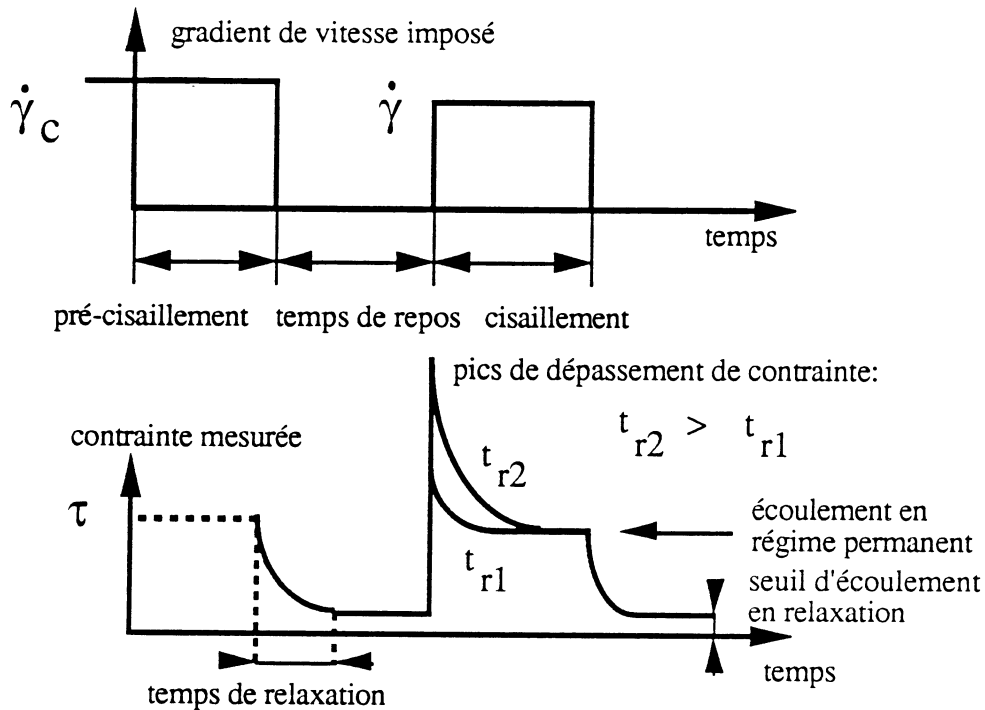


Fig.4: méthodologie à vitesse imposée.

5.2. Influence de la méthodologie d'essais sur les régimes permanents.

La courbe d'écoulement de la graisse A a été présentée figure 1 lors de l'étude de l'influence du glissement à la paroi. La figure 5 permet de comparer les résultats obtenus en régime permanent pour la graisse A par la méthodologie présentée précédemment à cinématique imposée et par un essai de type rampe de contrainte.

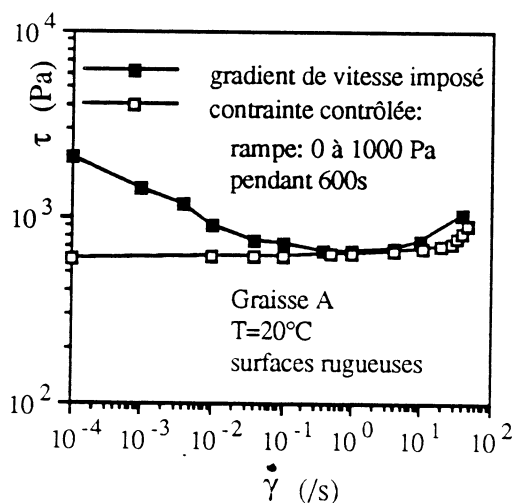


Fig.5: Graisse A: écoulement en régime permanent.

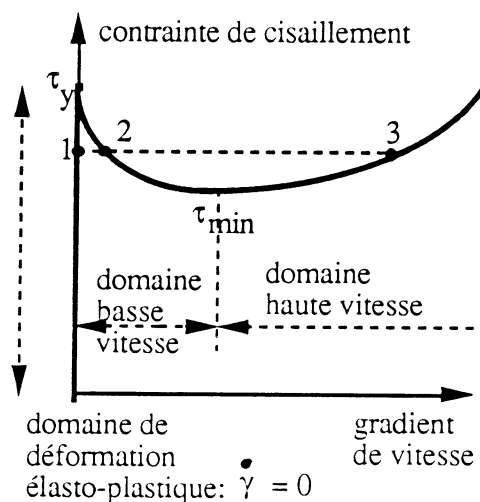


Fig.6: Graisse A: représentation de l'écoulement.

Le phénomène de minimum de contrainte est invisible pour la graisse A soumise à une rampe de contrainte ascendante quelles-que-soient les conditions d'essais: intensité du malaxage au Worker, durée entre malaxage et mise en place et cinétique de l'essai. La figure 6 est une représentation de l'écoulement permanent de la graisse A:

- Lorsqu'on impose une contrainte entre τ_{\min} (minimum de contrainte) et τ_y (seuil d'écoulement), 3 régimes différents (1, 2, et 3, fig.6) correspondant à 3 vitesses de cisaillement très différentes pourraient être atteintes. En réalité le point 2 correspond à un régime instable, seules les situations 1 et 3 sont rencontrées, suivant l'état initial du matériau.
- Lorsque la contrainte imposée est supérieure au seuil, un seul régime d'écoulement existe, les mesures à couple ou vitesse imposée sont identiques.
- Lorsqu'une rampe de contrainte ascendante est imposée, on assiste au passage brutal d'un régime élasto-plastique vers la branche haute vitesse suivant l'état initial du matériau et les caractéristiques de la rampe. La courbe obtenue fait croire à un fluide à seuil du même type que la graisse B.

L'exploitation de l'essai de type rampe conduit donc toujours à une interprétation erronée: celle de qualifier la graisse A de fluide à seuil de contrainte rhéofluidisant. C'est donc un essai inadapté aux fluides à minimum car pour une contrainte donnée correspondent plusieurs valeurs de gradient de vitesse de cisaillement, la courbe univoque sera obtenue seulement à vitesse imposée. De plus, cet essai implique une histoire de déformation complexe incompatible avec l'utilisation d'un matériau thixotrope.

De plus, un balayage de vitesse ascendant puis descendant mené sur la graisse B fait apparaître une "boucle d'hystérésis" interprétée habituellement comme effet thixotrope alors qu'elle est due dans notre cas à une légère fracturation provoquée aux forts gradients de vitesse.

5.3. Régimes transitoires de démarrage et thixotropie

On s'intéresse ici au dépassement de contrainte observé lors du démarrage du second créneau de gradient de vitesse imposé après un temps de repos, il est représentatif des efforts nécessaires à appliquer pour provoquer l'écoulement du matériau (Sacchetini et al., 1985).

Il a été abordé plus précisément l'influence du temps de repos précédant le démarrage, les autres paramètres de l'essai: $\dot{\gamma}_p$, $\dot{\gamma}$ restant constant.

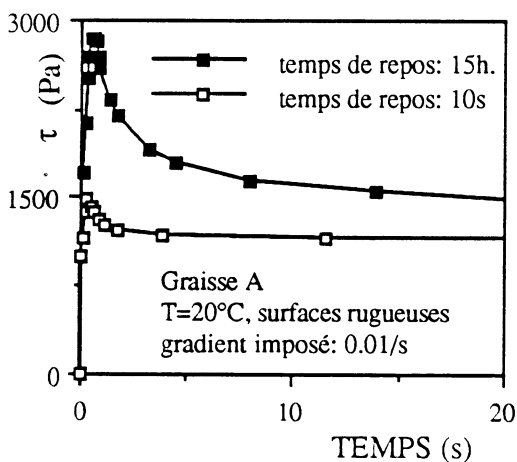


Fig.8: Graisse A: réponses transitoires observées après temps de repos.

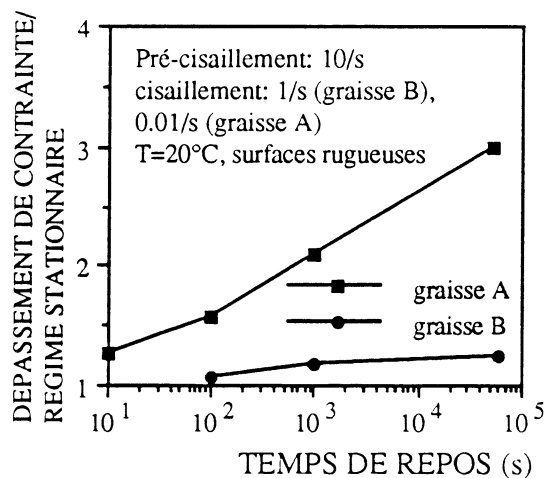


Fig.9: Graisses A et B: dépassement de contrainte rapporté au régime stationnaire.

La figure 8 montre des réponses transitoires en contrainte de cisaillement pour la graisse A. La figure 9 montre l'évolution du taux de dépassement de contrainte rapporté au régime stationnaire. La graisse A présente donc un caractère thixotrope marqué puisque fluidification pendant cisaillement et reprise de consistance au repos sont observés clairement.

Le taux de dépassement de contrainte rapporté au régime permanent ne dépasse guère l'unité pour la graisse B. Son caractère thixotrope est beaucoup moins affirmé que la graisse A.

5.4. Relaxation des contraintes

Quand le second créneau de gradient de vitesse imposé prend fin, on observe une relaxation des contraintes jusqu'à une valeur finale appelée seuil de contrainte en relaxation.

Il apparaît clairement que seuil d'écoulement et seuil en relaxation sont différents:

Pour la graisse A (figure 10), à minimum de contrainte, le seuil en relaxation dépend de l'état de structure du matériau. Il est élevé après un cisaillement faible (supérieur à 800 Pa après $\dot{\gamma}=10^{-2}s^{-1}$) et faible après un fort cisaillement (=100 Pa après $\dot{\gamma}=10s^{-1}$). Les contraintes se dissipent d'autant plus que le matériau est destructuré, inversement, lorsqu'il est plus visqueux, de fortes contraintes sont maintenues dans l'échantillon.

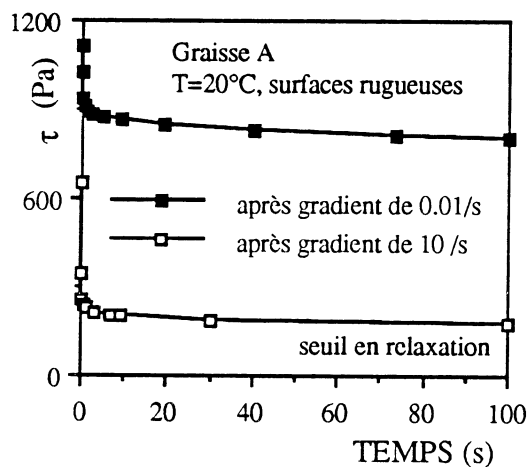


Fig.10: graisse A: relaxation de contraintes.

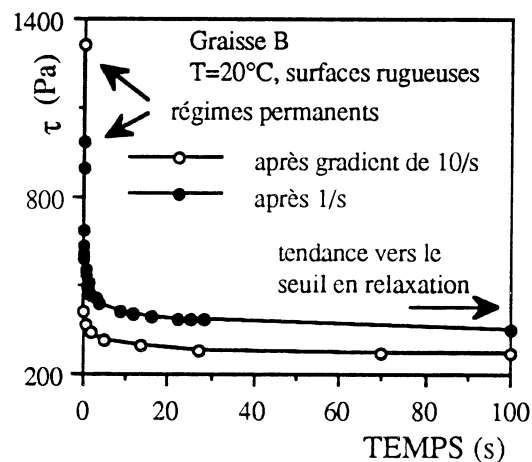


Fig.11: graisse B: relaxation de contraintes.

Pour la graisse B (figure 11), dont le caractère thixotrope est moins marqué, le seuil d'écoulement en relaxation est peu dépendant des dernières conditions de cisaillement et avoisine 300 Pa. Le seuil d'écoulement déterminé en régime permanent, pour des gradients imposés très faibles ($<10^{-4}s^{-1}$) est égal à 540 Pa.

5.5. Essai en régime dynamique

a/ Introduction

Ces essais consistent à imposer un couple sinusoïdal: $C(t)=C_0\sin\omega t$, C_0 étant l'amplitude du couple et ω la pulsation. Par l'intermédiaire de la géométrie cône-plan utilisée, il est imposé $\tau(t)=\tau_0\sin\omega t$ et une déformation est mesurée. La théorie de la viscoélasticité linéaire montre que la réponse est de la forme $\gamma=\gamma_0/\tau_0(G'\sin\omega t+G''\cos\omega t)$ pour laquelle G' est appelé module de rigidité traduisant la partie de la déformation en phase avec la contrainte et correspondant à une énergie élastique stockée, alors que G'' , appelé module de perte, traduit la dissipation d'énergie due aux dissipations visqueuses.

Ces essais sont très intéressants puisqu'ils font intervenir de faibles déformations ce qui limite la fracturation.

b/ Méthodologie

Comme pour les autres essais, rappelons qu'il est souhaitable d'effectuer un pré-cisaillement et de connaître le temps avant le début de l'essai. La méthodologie proposée consiste en premier lieu à cerner le domaine linéaire de l'échantillon dans lequel il est indispensable de se trouver pour travailler. Pour cela, on peut faire varier la contrainte imposée petit à petit et surveiller l'évolution de la réponse: elle doit être sinusoïdale et G' doit rester constant, ces deux conditions sont seules garantes de l'existence du domaine linéaire.

c/ Résultats

La figure 12 montre la réponse en déformation de la graisse B soumise à des contraintes sinusoïdales très inférieures au seuil d'écoulement, de fréquence 1Hz. Il n'a pas été possible d'effectuer de mesures pertinentes, le domaine linéaire étant trop restreint: entre 10 et 50 Pa, le signal est sinusoïdal mais sa résolution est trop faible. Au delà, la qualité du signal s'améliore mais G' et G'' chutent rapidement (Yoshimura et Prud'homme, 1987).

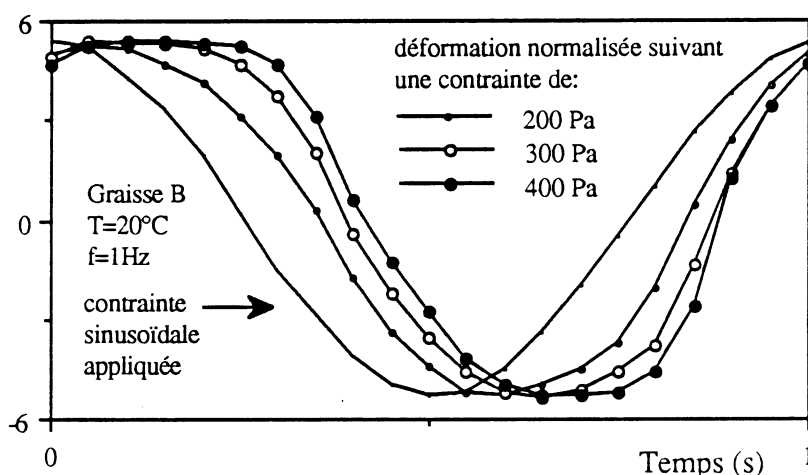


Fig.12: Graisse B: réponses à différentes contraintes sinusoïdales.

Comme l'illustre la figure 13, les résultats sont différents pour la graisse A et dépendent de l'état de sa structure: G' , G'' ainsi que le domaine linéaire augmentent avec le temps de repos précédant l'essai. C'est la restructuration qui confère des propriétés de rigidité au matériau et induit le domaine linéaire.

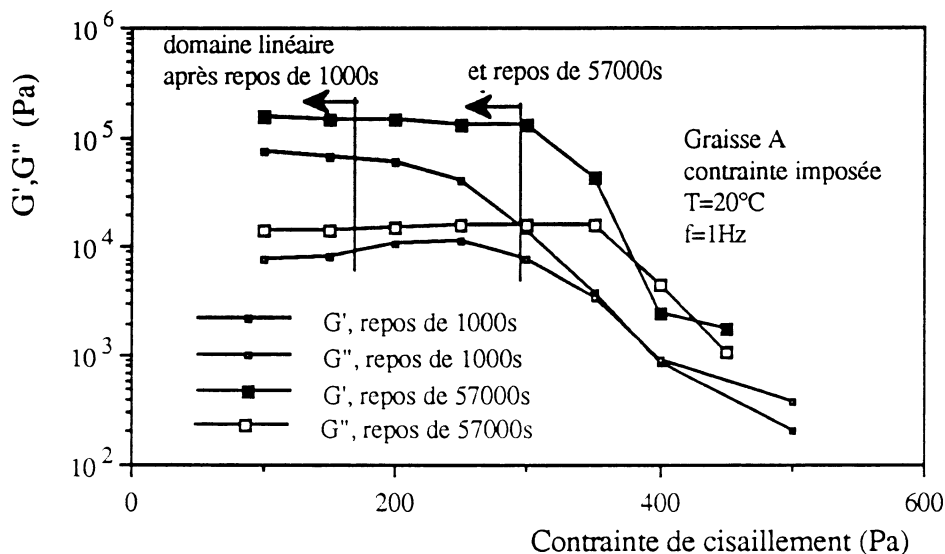


Fig.13: Graisse A: évolution du domaine linéaire après un temps de repos.

La figure 14 montre qu'il est possible, en imposant une contrainte oscillante, de suivre la reprise de consistance de la graisse A sans la perturber. Le choix de cette contrainte fait l'objet d'un compromis: suffisamment élevée pour obtenir une bonne résolution en déformation mais devant être comprise dans le domaine linéaire. La méthodologie consiste à imposer toujours la même contrainte en une suite d'essais à intervalle de temps choisis, après un pré-cisaillement à $t=0$. Pour une contrainte de 150 Pa, espacer ou resserrer les intervalles de temps entre les essais élémentaires n'a pas d'influence sur la valeur de G' et de G'' . Ce test peut donc constituer une analyse non destructive de l'intensité et de la cinétique de reprise de viscosité causé par la thixotropie et sur un seul échantillon.

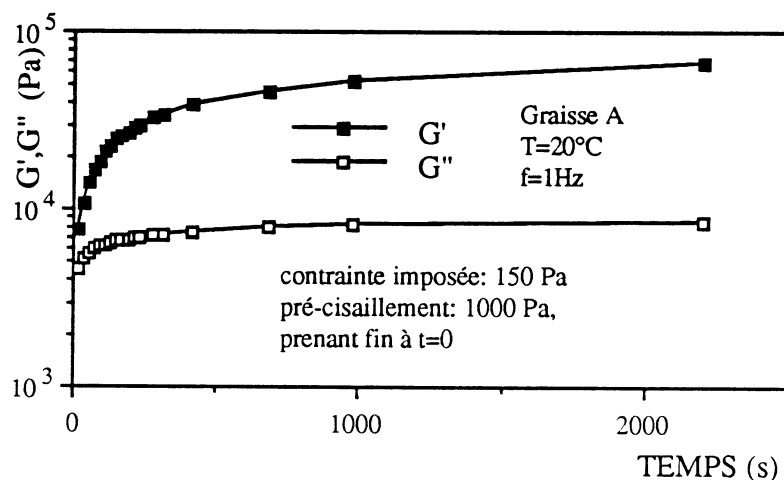


Fig. 14: Graisse A: suivi de la reprise de consistance en fonction du temps.

6. CONCLUSIONS

Ces travaux montrent qu'il est indispensable de prendre des précautions pour le choix et pendant une procédure d'essai qui doit être un bon couplage entre le matériau et la caractéristique à étudier. La démonstration la plus spectaculaire étant le cas de la graisse A dont le caractère à minimum de contrainte est invisible si la procédure est mal choisie! Aussi, les essais à vitesse imposée ont été retenus pour l'étude de l'écoulement en régime permanent, la thixotropie, la relaxation et le seuil d'écoulement alors que ceux à contrainte imposée ont été préférés pour l'analyse de la viscoélasticité et du comportement sous le seuil d'écoulement. D'autre part, ces suspensions colloïdales ont demandé une maîtrise constante du glissement et de la fracturation.

L'étude rhéologique présentée de deux graisses fait apparaître des comportements très différents qui vont les différencier dans les applications industrielles. Les caractéristiques rhéologiques communes de ces graisses sont la viscoélasticité, le seuil d'écoulement et la thixotropie qui a pu être suivie en temps réel sans perturbation par des mesures dynamiques, ce qui constitue une méthodologie rapide et fiable pour l'étude de la thixotropie.

De manière générale, dans cette étude, les résultats ont été abordés plutôt qualitativement et priorité a été donnée aux procédures d'essais. De nombreuses investigations supplémentaires sont menées dans les domaines de la thixotropie, de la viscoélasticité et des liens existant avec la structure et les performances, ce qui fera l'objet de publications à venir.

REFERENCES

- CHENG D., Thixotropy, International Journal of Cosmetic Science 9, 151-191, 1987.
- COUSSOT P., LEONOV A.I., PIAU J.M., Rheology of dispersed systems in low molecular weight matrix, to be printed in the Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.
- KOSINSKI L.E., An experimental and theoretical investigation of dispersions of colloidal particules in a polymeric fluid, thesis Perdue Univ. USA, 1985.
- MAGNIN A., PIAU J.M., Cone and plate rheometry of yield stress fluids study of an aqueous gel, Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics, 36, 85-108, 1989.
- MAS R., MAGNIN A., Rheology of colloidal suspensions: lubricant greases, soumis, 1992.
- NLGI (National Lubricating Grease Institute), Lubricating Grease Guide, Library of Congress catalog Card number 84-61641, 1987.
- SACCHETTINI M., MAGNIN A., PIAU J.M., PIERRARD J.M., Caractérisation d'une graisse lubrifiante en écoulements viscosimétriques transitoires, Journ. of Theoretical and Appl. Mech., 165-199, 1985.
- YOSHIMURA A.S. , PRUD'HOMME R.K. , Response of an elastic Bingham fluid to oscillary shear, Department of Chemical Engineering, Princeton Univ., Rheological Acta 26, pp.428-436, 1987.

REMERCIEMENTS

Cette étude s'est effectuée dans le cadre d'un contrat entre le C.N.R.S. et RENAULT pour lequel un soutien financier nous a été accordé. Les auteurs tiennent à remercier les responsables de ces deux organismes.

**EVOLUTION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE SUIVANT
LES MICROSTRUCTURES PRESENTES DANS LES
EMULSIONS COSMETIQUES**

V. ALLARD, J.F. TRANCHANT

Laboratoire Physico-Chimie
Parfums Christian DIOR - 45804 Saint Jean de Braye

INTRODUCTION

L'approche rhéologique permettant de caractériser l'étalement d'un produit cosmétique sur la peau est une aide à la formulation connue (1.2.3.4.5).

Par contre, les lois de comportement caractérisant l'écoulement et la viscoélasticité se rapportent à l'aspect macroscopique et ignorent les microstructures présentes. Or, les émulsions cosmétiques sont des mélanges de cires, d'huiles, d'émulsions, et d'eau gélifiées par des polymères acryliques, cellulosiques ou de polysaccharide.

Les choix formulatoires se faisant par rapport à l'activité ou la texture de ces matières premières. On obtient donc fréquemment des zones de démixions, contenant des phases liquides cristallines et des gouttes d'émulsion.

Nous nous proposons, par le biais de cette étude, d'établir un lien entre l'aspect macroscopique étudié en rhéologie et ces microstructures visualisées en MET (Microscopie Electronique à Transmission) après cryofracture.

Deux paramètres importants sont à considérer lorsque l'on s'intéresse à l'évolution d'un produit cosmétique sur la peau : le cisaillement que l'on effectue lors de l'étalement qui peut engendrer des modifications de structures et l'évaporation des matières volatiles comme l'eau qui peut soit concentrer la structure soit amener un changement de structure (on se déplace dans un diagramme de phase Eau-Tensioactif-Huile).

MATERIELS UTILISES

Les mesures rhéologiques ont été réalisées en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée (carri-med CS 100 version 5). Les mesures sont effectuées à 20°C grâce à l'effet Peltier inclu dans l'appareil et à l'aide de différentes géométries de cône suivant la consistance de l'échantillon (principalement un cône de 4cm 2 degré et un cône de 6cm 1 degré).

Les observations des microstructures sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à transmission (Jeol 100 SX). Cette technique nécessite une préparation de l'échantillon par cryofracture : l'échantillon est congelé à une vitesse très rapide (15000°C/sec) dans du propane liquide, afin de figer sa structure, puis fracturé à - 120°C sous un vide de 10⁻⁶ Atm. Un ombrage métallique est réalisé à l'aide d'un canon platine placé à 30° pour mettre en évidence le relief interne, et, d'un canon carbone afin de solidifier la réplique obtenue.

Celle-ci sera débarrassée de toute trace de produit, séchée, et observée en microscopie électronique.

Les étapes de cryofracture sont réalisées à l'aide de l'appareil BF 400 proposé par Balzers.

1 - ETUDE DES STRUCTURES PRESENTES DANS UNE CREME COSMETIQUE

Les produits cosmétiques sont réalisés, d'un point de vue formulatoire, par recherche d'un aspect sensoriel agréable (choix des matières premières) et d'une stabilité apparente selon des normes précises (vieillessement à température ambiante, à 4°C et à 40°C ; centrifugation à 5000tr/mn).

Pour obtenir cette stabilité, on pourra faire varier les proportions relatives de 2 tensio-actifs (l'un comportant une chaîne hydrophobe importante, l'autre ayant une tendance plus hydrophile) selon une règle empirique dite du H.L.B : Hydrophilic . Lipophilic . Balance.

Le produit obtenu par cette méthode sera constitué d'une démixion de plusieurs structures et se comportera en rhéologie, le plus souvent, suivant un modèle rhéofluidifiant thixotrope (fig. 1A et 1B). Cependant, il est très difficile de déterminer les structures prépondérantes dans ce comportement rhéologique.



Fig.1A
x 15000

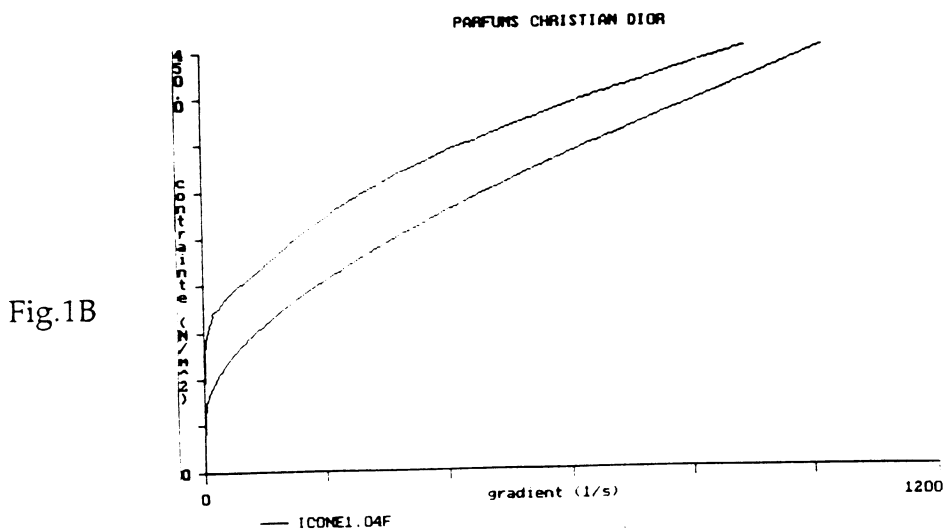


Fig.1B

Nous avons utilisé un modèle constitué d'une huile, d'un couple de tensio-actifs et d'eau réalisé différentes crèmes suivant la règle du H.L.B et observé parallèlement leur comportement en écoulement et les microstructures qui les caractérisent.

On constate que la présence d'une forte proportion de tensio-actif hydrophobe favorise la présence de structures organisées de type lamellaire en même temps qu'une rhéofluidification et une thixotropie importante (Fig.2) ; la compacité de la crème obtenue amenant la stabilité apparente recherchée. Lorsque le mélange de tensio-actif devient plus hydrophile, la taille des structures organisées diminue en même temps que la formation de gouttelettes d'huile se développe. Le caractère thixotropique s'atténue, puis le comportement rhéologique devient de plus en plus Newtonien (Fig.3). La stabilité apparente décroît.



Fig.2
x 15000



Fig.3
X 15000

Dans tous les cas, nous restons tout de même en zone de démixion.

La modification de la structure chimique de l'huile influe sur la nature des objets présents (des vésicules se substituent aux longues phases lamellaires, les gouttes se déforment à la congélation mais les tendances dégagées ci-dessus se confirment (Fig.4) pour l'huile n°2 - Fig.5 pour l'huile n°3).

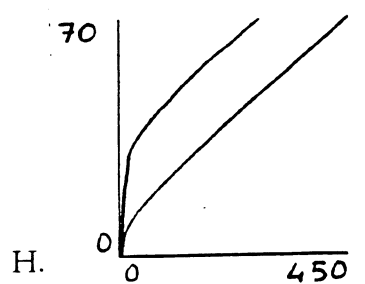
Un tensio-actif hydrophobe favorise les structures organisées alors qu'un composé hydrophile forme plutôt une émulsion (gouttelettes dans une phase continue). Dans ces proportions, la thixotropie serait due plus à une rupture des phases lamellaires pouvant se transformer en petits disques ou en petites vésicules, qu'à une modification de la taille des gouttes d'huile.



Fig.4 x 15000



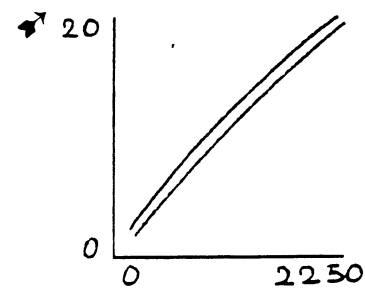
Fig.5 x 15000



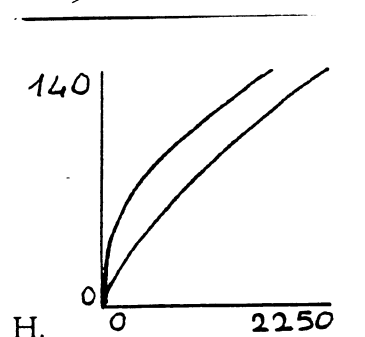
H.

L.

B.



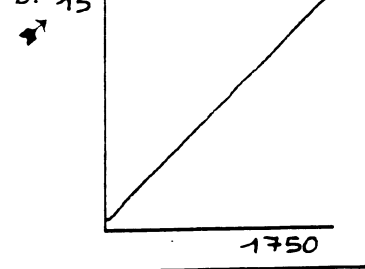
B.



H.

L.

B.



B.

II - CHOIX D'UNE STRUCTURE - EVOLUTION A L'APPLICATION

Lorsqu'une crème cosmétique est étalée sur un support tel que la peau, nous sommes en présence d'interactions entre 3 facteurs :

- La crème
- L'atmosphère déshydratante
- L'humidité du support peau

Dans un premier temps, pour cette étude, nous avons choisi de négliger l'influence du support et de travailler sur une structure de type émulsion huile dans eau.

Nous avons stabilisé celle-ci par modification du mode opératoire en utilisant la méthode publiée par Mr Aronson (6) et opté pour les constituants suivants : une huile paraffinique, le tensio-actif hydrophile précédent et de l'eau.

Nous avons concentré la fraction volumique de phase dispersée afin de simuler l'évaporation d'eau. Nous avons obtenu des émulsions huile dans eau, dont nous avons vérifié la structure par microscopie électronique, jusqu'à 90% d'huile (Fig.6).

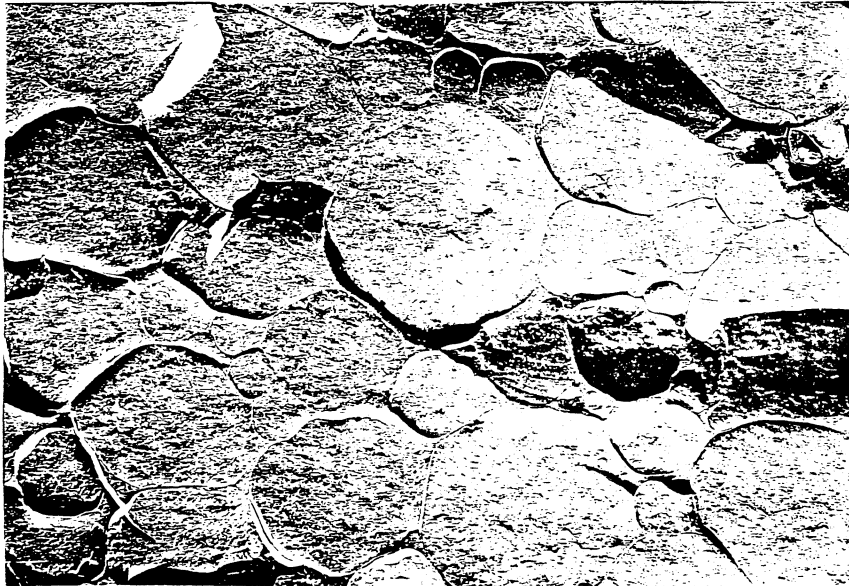


Fig.6 x 7500

Ceci peut paraître surprenant si l'on se réfère à la notion d'empilement maximum mais devient compréhensible si l'on prend en compte le caractère déformable des gouttes d'huile et l'élasticité du film interfacial. Ainsi la coalescence n'est pas toujours liée à la fraction volumique mais sera obtenue à partir d'une pression osmotique propre au système.

Le comportement rhéologique obtenu dépend de plusieurs facteurs :

1) Le mode opératoire utilisé : une émulsion à 75% de phase dispersée réalisée directement sera plus fluide que la même formulation obtenue par dilution d'une émulsion à 85% (Fig 7).

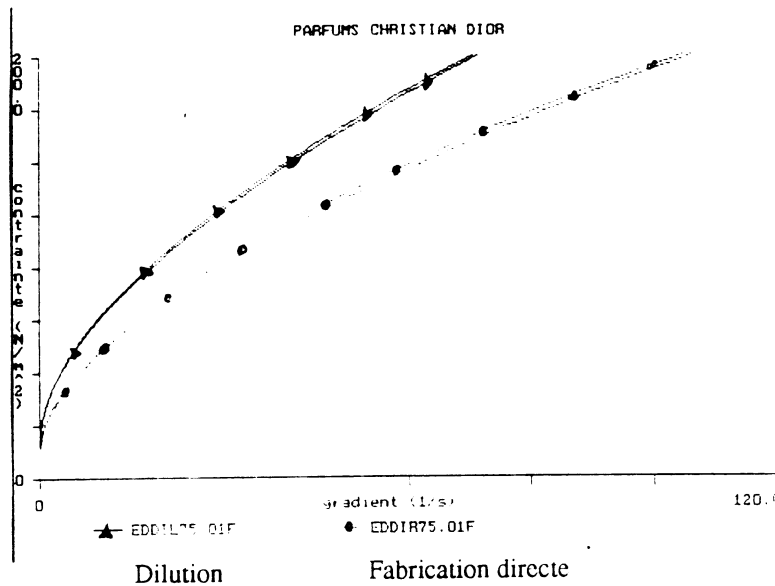


Fig.7

2) Le cisaillement opéré sur l'émulsion : lorsqu'il augmente, la viscosité de l'émulsion augmente jusqu'à une limite où l'on accède à la rupture du film interfacial (Fig.8) et où on observe un glissement à la paroi.

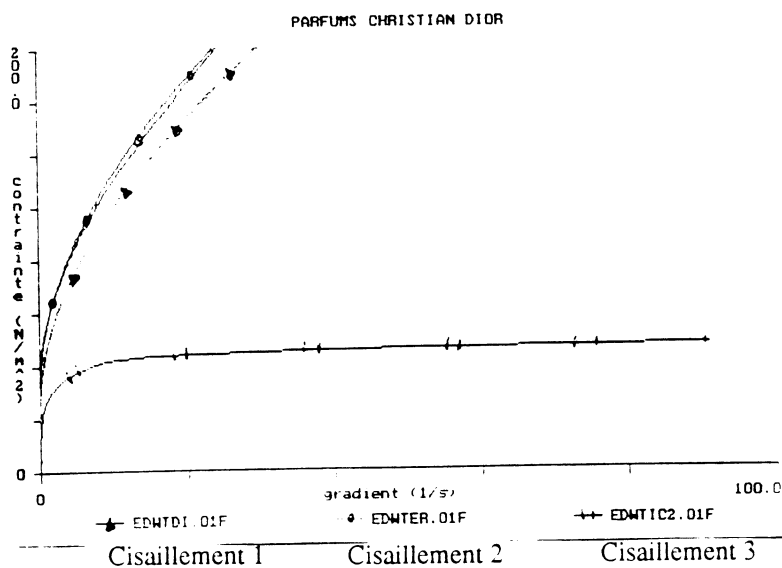


Fig.8

Cisaillement 3 > cisaillement 2 > cisaillement 1

3) Le protocole de mesure rhéologique :

Si on soumet le produit à une faible contrainte, on note une rhéofluidification réversible (comportement plastique connu (7)). Par contre si la contrainte maximale imposée est plus importante, on obtient une antithixotropie, puis si elle augmente encore, un glissement à la paroi (Fig. 9) :

- diminution de la taille des gouttes ?
- réarrangement des agrégats écoulés ?
- rupture complète de la structure ?

beaucoup d'hypothèses peuvent être formulées.

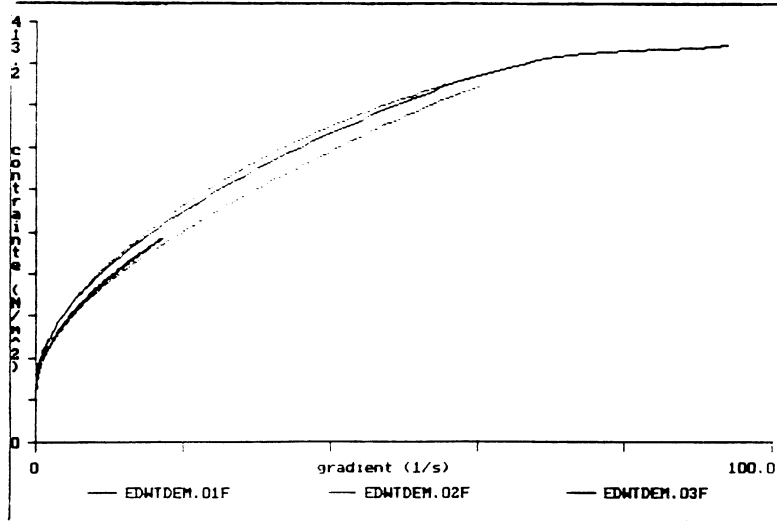


Fig.9

Nous opterons par la suite pour le protocole le plus faible permettant d'obtenir une information sur la structure de départ.

Grâce à ces premières expériences de variation du mode opératoire, on entrevoit déjà la complexité du comportement du produit sur la peau : on peut hydrater ou deshydrater de façon réversible (on garde la structure émulsion huile/eau) mais on obtiendra une perception sensorielle différente due à l'évolution de la viscosité de la crème.

Fixons le mode opératoire et observons le comportement rhéologique en fonction de la fraction volumique dispersée : plus elle augmente, plus le système devient visqueux. Par contre on remarque plusieurs changements de pente sur la courbe $\log \eta = f(\log D)$, preuve que le comportement est complexe, mais chaque concentration peut être caractérisée (Fig. 10).

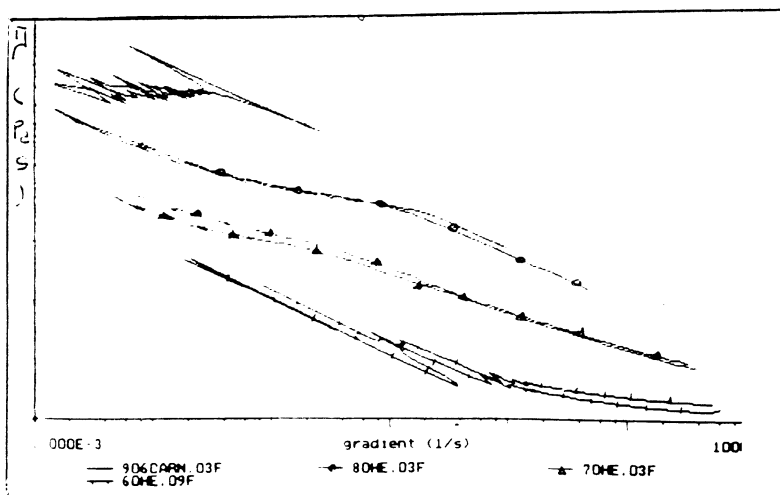


Fig.10

Lorsque l'on modifie la viscosité de l'huile dispersée en gardant la même structure chimique, on obtient une modification de la taille des gouttelettes (Fig 11 A-B-C) et une variation de la viscosité dans le même sens (Fig.12). Cependant on ne peut pas établir un

lien direct entre la viscosité de la phase dispersée et celle du produit terminé ; la taille des gouttes restant prédominante.



Fig.11A



Fig.11B



Fig.11C

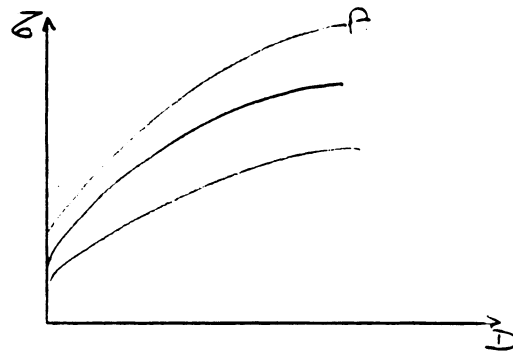


Fig.12

Ajoutons maintenant un polymère hydrophile fréquemment utilisé dans les crèmes cosmétiques. Deux natures chimiques différentes seront incorporées à 0,5% :

- un polysaccharide à haut poids moléculaire
gomme xanthane (keltrol - Kelco)
- un hydroxyethylether cellulose (Natrosol 250 HHX, Aqualon)

On conclut, dans le cas du keltrol, qu'il devient prédominant dans le comportement rhéologique et masque celui de l'émulsion (Fig 13). Dans le cas du natrosol, le polymère ne fait qu'augmenter la viscosité de l'émulsion tout en conservant son comportement (Fig. 14). Nous pouvons donc par simple choix de la nature chimique d'un polymère hydrophile, modifier le "toucher" de notre émulsion tout en gardant sa microstructure.

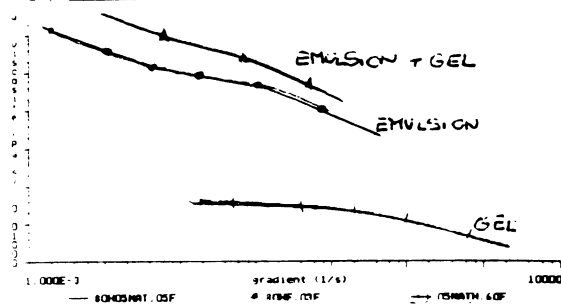


Fig.13

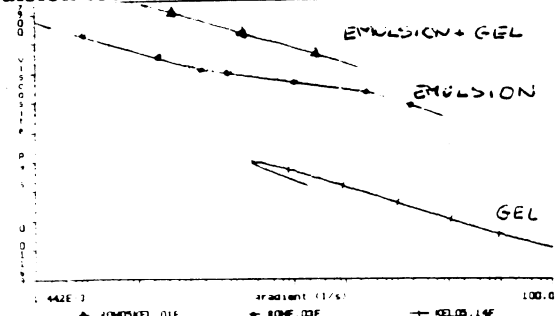


Fig.14

En effet, on vérifie que lorsque l'on modifie le comportement rhéologique d'une émulsion concentrée en huile, par exemple en variant la concentration en tensio-actifs, la microscopie électronique ne détecte pas de modifications de la microstructure (taille des gouttes difficile à paramétrer sur des systèmes très polydisperses) (Fig.15) mais un formulateur cosmétique détecte le déplacement de changement de pente de la courbe $\text{Log } \eta = f(\text{Log } D)$: le produit "casse" plus ou moins rapidement sous le doigt.

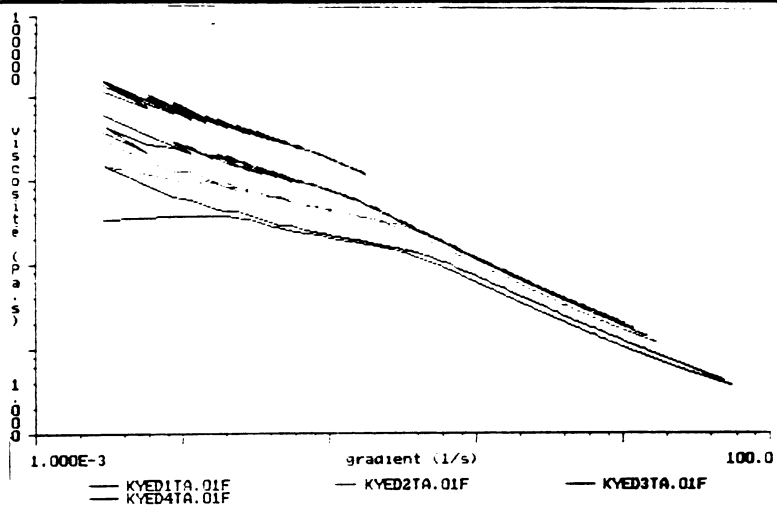


Fig.15

Nous nous sommes également intéressés aux systèmes composés uniquement de phases lamellaires. Nous pouvons obtenir dans certains cas une diminution de la taille des phases par microscopie électronique (Fig.16 A-B). Cette modification de la microstructure amène des modifications importantes tant au point de vue de l'application du produit qu'à la mesure rhéologique : de longues phases amènent un comportement rhéofluidifiant thixotrope alors qu'après cisaillement le comportement est newtonien (Fig.17) on retrouve la formation de disques ou de vésicules précédemment évoquée. Ce type de modification sera constaté fréquemment en cosmétique, ne serait ce que lors des opérations de conditionnement des produits.



Fig.16A

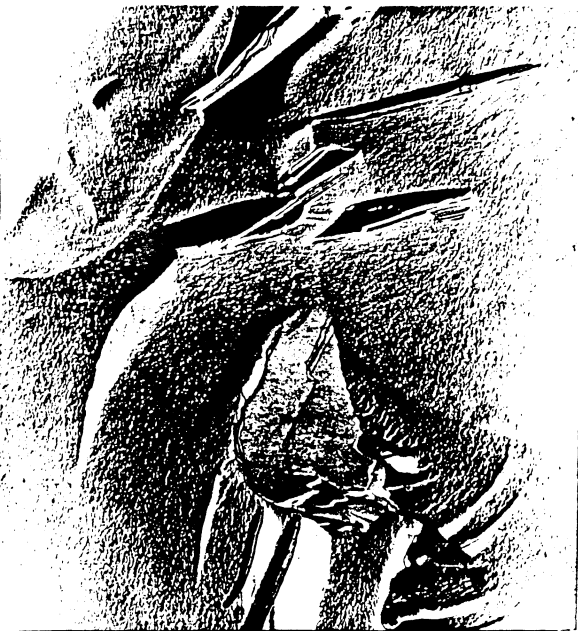


Fig.16B

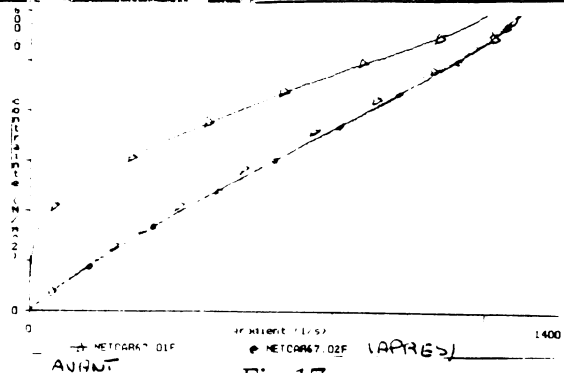


Fig.17

CONCLUSION

Par l'intermédiaire de ces modèles plus ou moins complexes de crèmes cosmétiques, nous avons approché le lien entre la structure microscopique et le comportement à l'application par le biais de la mesure rhéologique.

Notre première approche concernant l'évolution du produit sur la peau a été de considérer une simple concentration de la structure émulsion lorsque les matières volatiles s'évaporent. En ce cas, les structures "finales" s'obtiennent aisément, mais il faut être vigilant sur le respect du mode opératoire utilisé : en modifiant le cisaillement appliqué, on obtient des tailles de gouttes différentes, parfois difficiles à paramétrer en raison de la polydispersité importante, mais amenant des comportements rhéologiques différents. On peut aller jusqu'à la rupture du film interfacial.

Cette hypothèse que nous avons formulée peut être mise en cause, dans une généralisation, car des études montrent une évolution possible de la structure à l'évaporation de l'eau, suivant un déplacement dans un diagramme de phase (8) (Tadros...). Cependant, dans le cas étudié, nous avons pu vérifier la validité de notre première approche. Nous avons appliqué notre émulsion sur un morceau de peau et observé son évolution en fonction de la pression de vapeur d'eau et de la température à l'aide d'un microscope électronique environnemental. Nous conservons la structure émulsion huile dans eau, mais modifions la taille des globules lors de la réhydratation. Ceci a une importance non négligeable lorsque l'on veut contrôler la libération/pénétration des molécules actives contenues dans nos crèmes.

REFERENCES

- 1) BARRY B.W., GRACE A.J.
SENSORY Testing of spreadability : investigation of rheological conditions of topical preparations
Journal of pharmaceutical Sciences 1972. 61. 335-441
- 2) BOYDJ.V. Psychorheology the relevance of rheology to consumer acceptance
Journal Society Cosmetic Chemistry 1976. 27. 247-256
- 3) LANGUE BUCHER F, LANGE.B.
Prediction of the application behaviour of cosmetics for rheological measurements
Pharmaceutica Acta Helvetica 1969, 45, 572-582
- 4) HORANCAIS - Rheological behaviour of cosmetic creams
Reprints of XIV. Congress Barcelona 1986 Vol II.
- 5) DARTNELL. GAYOT. TRAISNEL. TRANCHANT
24ème colloque annuel du GFR - Paris 21 et 22 Nov 89 p.176.
- 6) ARONSON - The role of free surfactant in destabilizing oil in water emulsions
Langmuir 1989, 5, 494-501
- 7) BENALI.L. RGAUDU. Etude rheologique et granulométrique d'émulsion d'huile de coupe - Cahiers de rhéologie Vol IX N°4 p.200
- 8) TADROS T.F.
Future developments in cosmetics Formulations.
International Journal of Cosmetic Science V.14 N°3 1992 p.93

RHEOLOGIE ET MICROSTRUCTURE DE SUSPENSIONS CONCENTREES DE PARTICULES

D. GUINOT, O. SAINT-YVES, J. CHAPPUIS
LAFARGE COPPEE RECHERCHE
B.P. 15 - 38291 LA VERPILLIERE Cédex

INTRODUCTION:

L'étude du comportement rhéologique de suspensions de particules a fait l'objet de nombreuses publications, tout particulièrement dans le cas de particules colloïdales et/ou monodisperses. La théorie D.L.V.O. permet alors en général d'expliquer les évolutions de comportement, et donc de microstructure, mesurées. Cependant très peu d'articles s'attachent à présenter de façon visuelle les évolutions de la microstructure des suspensions en fonction d'un paramètre donné. Lorsque des observations de ce type sont réalisées (1), c'est en général la technique de microscopie optique entre lame et lamelle en milieu dilué qui est retenue. Cependant, malgré son intérêt, les informations obtenues apparaissent difficilement transposables à un milieu concentré.

Dans le cas des systèmes industriels (suspensions de particules non sphériques et polydisperses), ces observations microstructurales sont encore moins fréquentes.

Le présent travail est relatif à l'étude conjointe du comportement rhéologique et de la microstructure de suspensions aqueuses concentrées (fraction volumique solide de 43%) de particules broyées de silice, de tailles comprises entre 0,1 et 10 μm , en fonction de la force ionique du milieu modifiée par des ajouts de sel CaCl_2 . Une précédente investigation (2) réalisée sur le même type de suspensions, en utilisant un rhéomètre à vitesse imposée en géométrie de cylindres coaxiaux, a permis de préciser l'effet du pH du milieu, ainsi que de la concentration en ions Ca^{2+} au sein de la suspension. Il a notamment été montré que, dans le cas des suspensions réalisées à pH=7,5 (milieu initialement défloculé), un faible accroissement de la force ionique du milieu entraîne d'importantes modifications dans le comportement rhéologique.

Afin de visualiser les arrangements de particules au sein même des suspensions concentrées, deux techniques ont largement été utilisées pour cette étude: l'observation par M.E.B. des suspensions séchées, ainsi que la cryomicroscopie.

En parallèle, des essais de rhéologie ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée, en prenant en considération les problèmes de glissement aux parois pouvant intervenir lors des mesures.

MATERIAUX ET CONDITIONS EXPERIMENTALES:

La silice utilisée (C800 SIFRACO) présente une répartition granulométrique comprise entre 0,1 et 10 μm avec un diamètre moyen de 2,1 μm . Il y a, en volume, 10% de particules passant à 0,8 μm et 90% à 5 μm . Elaborée par broyage, elle est constituée de grains à arêtes anguleuses. Sa surface spécifique B.E.T. est égale à 6,5 m^2g^{-1} . Les suspensions sont réalisées avec un rapport massique eau / solide (E/S) de 0,50 correspondant à une fraction volumique solide de 43% , à deux valeurs de pH: à pH=7,5 pour lequel la suspension se trouve dans un état défloculé ; à pH=2 correspondant à un milieu floculé. Les suspensions sont préparées suivant un protocole semblable pour toute:

- mise en solution du sel CaCl_2 dans de l'eau déminéralisée ($\text{pH}\approx 7$) pour les suspensions défloculées, ou dans de l'eau amenée à pH=1,5 pour obtenir les suspensions floculées.
- mise en suspension de la poudre par malaxage avec un malaxeur à pale excentrée pendant 7 mn à vitesse contrôlée.

Les mesures de rhéologie (courbes d'écoulement) sont effectuées 15 heures après la préparation des suspensions à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (CARRI-MED CSL 100) en système cône / plan.

Les courbes d'écoulement, réalisées 15 h après la préparation des suspensions, ont été obtenues suivant un balayage linéaire en contrainte: rampe 0 - 80 - 0 Pa effectué en 240 s. Les mesures ont été menées à l'aide d'un cône rugueux afin de limiter les problèmes de glissement aux parois. Pour cela, la surface de travail du cône a été recouverte d'un papier de verre de type "Waterproof" constitué de grains d'environ 50 microns. Dans tous les cas un système de piège à solvant a été utilisé afin de s'affranchir des problèmes d'évaporation. De même 2 ou 3 essais de reproductibilité ont été systématiquement réalisés sur les différentes mesures. Afin de clarifier les graphiques, seule la rampe de montée sera représentée sur les rhéogrammes.

Les observations de microstructure ont également été réalisées 15 heures après la préparation des suspensions. Pour les observations au M.E.B. classique, deux gouttelettes de suspension sont déposées sur le support et séchées sous lampe avant métallisation et transfert dans le microscope. Dans le cas de la technique de cryomicroscopie, la méthodologie consiste à déposer une goutte de suspension sur un porte-échantillon qui est immédiatement immergé dans de l'azote liquide afin de figer la microstructure du produit. Après congélation, l'échantillon est transféré, à l'aide d'une canne de transfert, dans le M.E.B. équipé d'un cryostat. Une sublimation de la couche de surface de l'échantillon est alors effectuée en remontant la température (à environ - 10°C) afin d'éliminer une éventuelle couche de glace en surface. A l'issue de cette opération, l'échantillon est ressorti sous vide afin d'être métallisé dans le métalliseur également équipé d'un cryostat, puis retransféré dans le M.E.B. pour les observations.

RESULTATS DES ESSAIS RHEOLOGIQUES

a) Contrôle des phénomènes de glissement aux parois

Les travaux concernant la rhéométrie des fluides à seuil, menés par A. MAGNIN et J.M. PIAU (3) sur des gels de Carbopol 940 indiquent comment les propriétés rhéologiques en cisaillement peuvent être modifiées par des phénomènes parasites tels que le glissement aux parois ou la fracturation. Des observations du champ de déformation dans l'échantillon durant la mesure ont permis à ces auteurs de montrer que l'utilisation de géométries à surfaces "lisses" conduit à une sous estimation de la valeur du seuil de contrainte.

Afin d'éviter cet écueil, ils proposent l'utilisation de géométries à surfaces rugueuses ainsi que la représentation en échelle Log/Log permettant d'étaler les mesures aux faibles niveaux de sollicitations, et donc de mieux mettre en évidence le phénomène.

A la lumière de ces résultats, des mesures préliminaires ont été réalisées sur une suspension

de silice préparée à pH=2 avec 0,05M de CaCl_2 pour mettre en évidence sur nos produits les éventuels problèmes de glissement.

Les résultats de ces mesures réalisées à l'aide d'une géométrie plan-cône "lisse" puis rugueuse, sont présentés sur la figure 1.

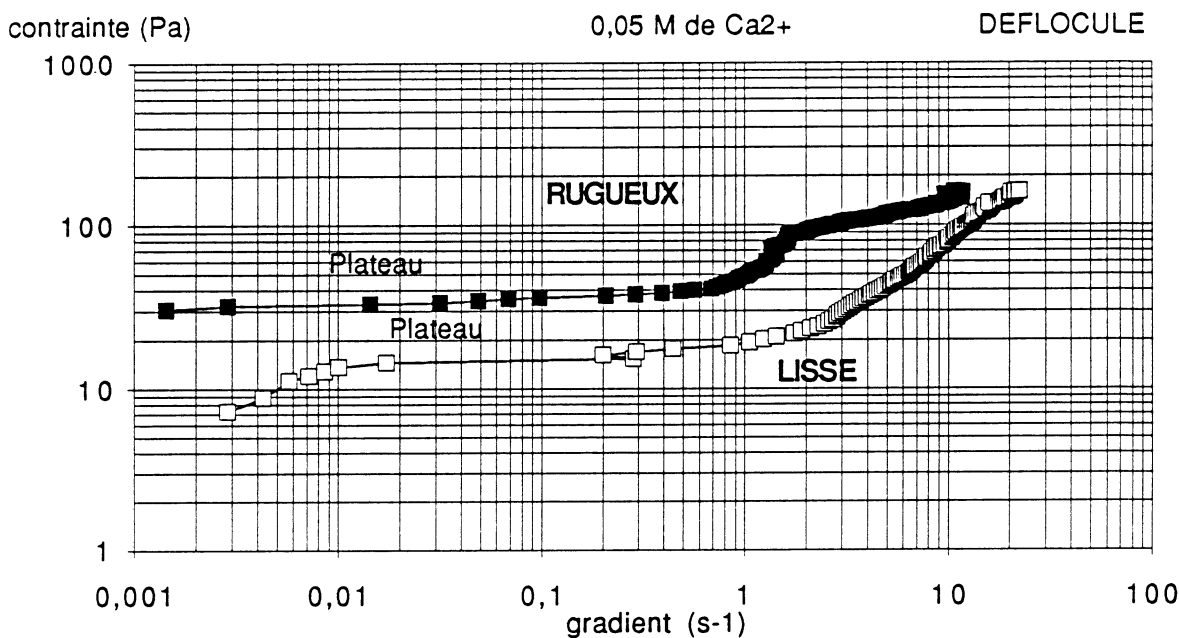


Figure 1: Courbes d'écoulement obtenues avec des cônes de surface "lisse" et rugueuse sur une suspension de silice préparée à pH=2 avec 0,05 M de sel CaCl_2

On observe que sous une contrainte de sollicitation donnée, le gradient de vitesse mesuré avec la surface lisse est plus élevé que celui obtenu avec la surface rugueuse: le produit se met en écoulement pour des valeurs de contraintes plus faibles. Cette différence tend toutefois à s'annuler lorsque la contrainte croît. L'ordonnée à l'origine extrapolée à partir du plateau de vitesse permet de déterminer assez précisément la valeur du seuil d'écoulement: environ 13 Pa en cône lisse ; 30 Pa en cône rugueux.

Ces différences, conformes à celles observées par Magnin et Piau (3), indiquent des problèmes de glissement aux parois sur nos suspensions, avec l'utilisation de surfaces lisses. Nous avons donc décidé de reproduire les mesures rhéologiques publiées précédemment (2). L'ensemble des mesures présentées dans la suite de cet article a été réalisé en utilisant une géométrie plan / cône avec un cône rugueux.

b) Rhéologie des suspensions de silice en présence ou non de cations Ca^{2+}

Les rhéogrammes caractéristiques obtenus, d'une part dans le cas des suspensions préparées à un pH =7,5 , d'autre part sur les suspensions préparées à pH=2, sont respectivement présentés sur les figures 2 et 3.

L'interprétation de ces comportements, notamment en ce qui concerne le phénomène de rhéoépaississement, a été présentée dans (2). Le tableau 1 regroupe, pour l'ensemble de ces suspensions, l'évolution des grandeurs physiques caractéristiques (seuil d'écoulement ; "déformabilité" ; gradient de vitesse critique) et la description macroscopique de l'aspect des suspensions, en fonction de la force ionique du milieu.

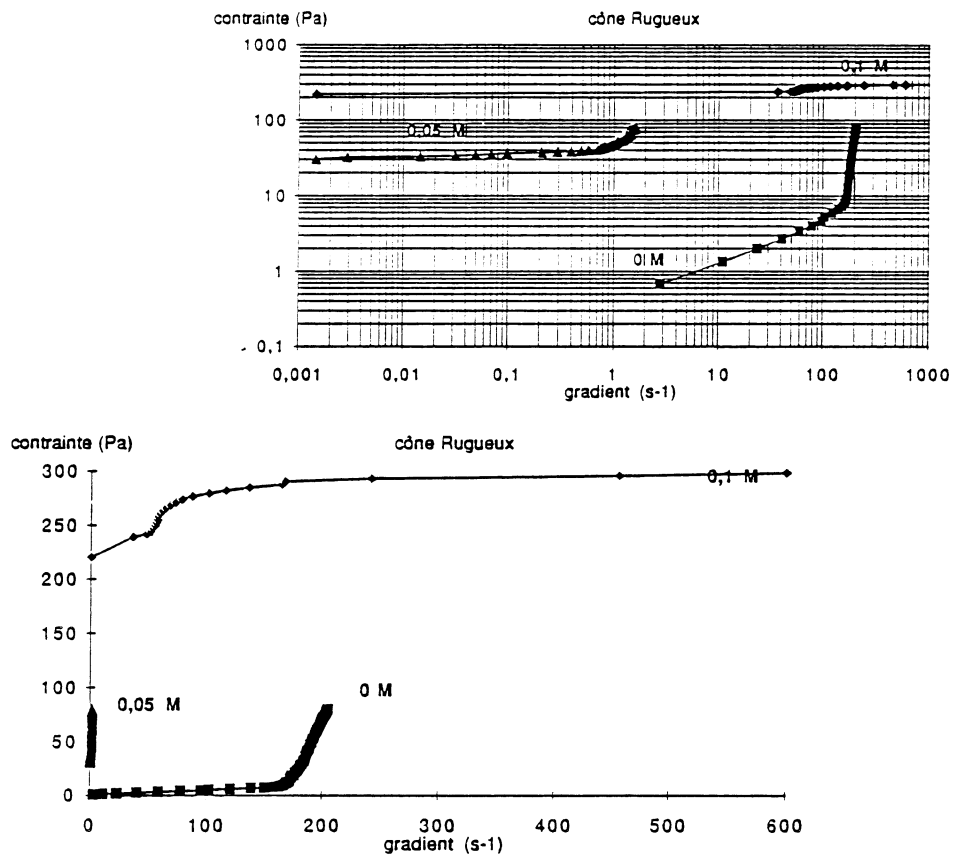


Figure 2: Comportement rhéologique des suspensions préparées à pH=7,5

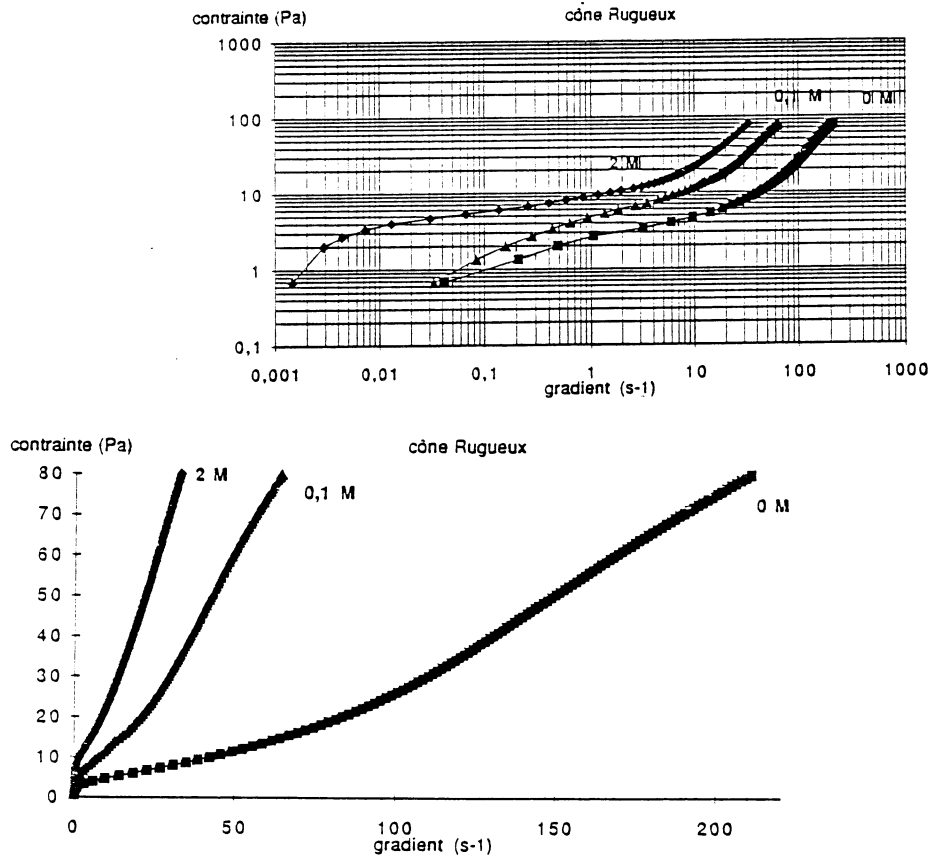


Figure 3: Comportement rhéologique des suspensions préparées à pH=2

Tableau 1

	pH=7,5			pH=2		
Force ionique (mole / l)	0	0,05	0,1	0	0,1	2
Seuil écoulement (Pa)	0	30	(220)	≅ 1	≅ 1	3
D Max à 80 Pa (s-1)	220	1	0	210	65	32
D critique (s-1)	165	-	-	50	20	8
Aspect macroscopique des suspensions	très Liquide	Liquide épais	pâteux	Liquide	de + épais	en +

Il permet de préciser plusieurs faits:

- l'effet de l'accroissement de la force ionique au sein des suspensions préparées à pH=7,5 est considérable. Le tracé des courbes en échelle Logarithmique (en encart figure 2) permet en effet de préciser l'évolution des valeurs du seuil de contrainte: nul en l'absence de sel, 30 Pa pour une concentration en sel de 0,05 M et environ 220 Pa pour 0,1 M. Dans ce dernier cas la suspension présente alors l'aspect d'une pâte qu'il est impossible de mettre en écoulement sous une contrainte de 80 Pa. Aussi, pour cette suspension la contrainte maximum de sollicitation a été portée à 350 Pa en conservant la même vitesse d'accroissement de la contrainte que précédemment. Cependant, l'allure de la courbe obtenue (augmentation très rapide du gradient de vitesse pour une contrainte de 220 Pa) ainsi que l'aspect macroscopique du produit (pâteux), amène à supposer l'existence d'une fracturation au sein de l'échantillon qui ne serait ainsi plus sollicité dans toute la masse. La valeur du seuil de cisaillement de 220 Pa serait dans ce cas minorée: cette valeur ne doit donc être considérée que comme indicative.

- dans le cas des suspensions dont le pH est voisin du point de charge nulle (pH=2 ; Figure 3), l'accroissement de la force ionique est possible jusqu'à des valeurs élevées. Le comportement rhéologique des suspensions, sans être fondamentalement modifié, présente toutefois une évolution dans le sens d'un faible accroissement du seuil de cisaillement ainsi que d'une "déformabilité" plus faible: le gradient de vitesse maximum mesuré est de plus en plus faible lorsque la concentration en sel augmente.

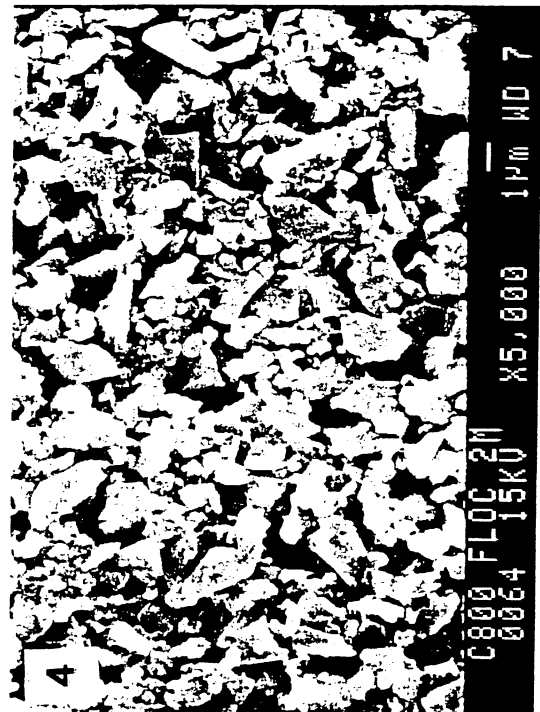
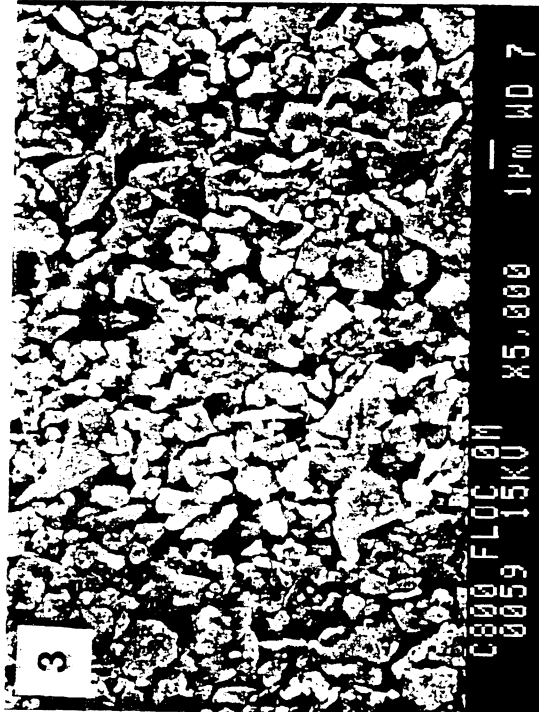
Avec ces nouvelles conditions de mesures rhéologiques plus fiables, nous pouvons donc confirmer les conclusions générales effectuées à l'issue de la précédente étude (2): effet très important de la force ionique dans le cas de suspensions défloculées conduisant à l'obtention de pâtes épaisses, limité dans le cas de suspensions initialement floculées.

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MICROSTRUCTURE DES SUSPENSIONS

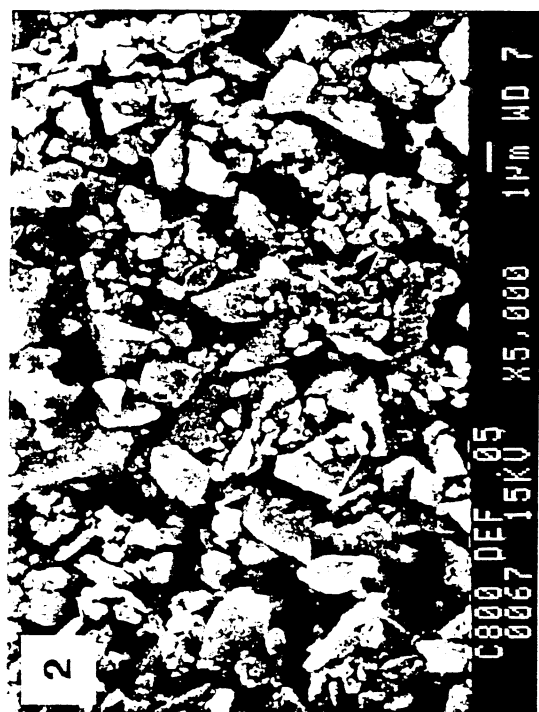
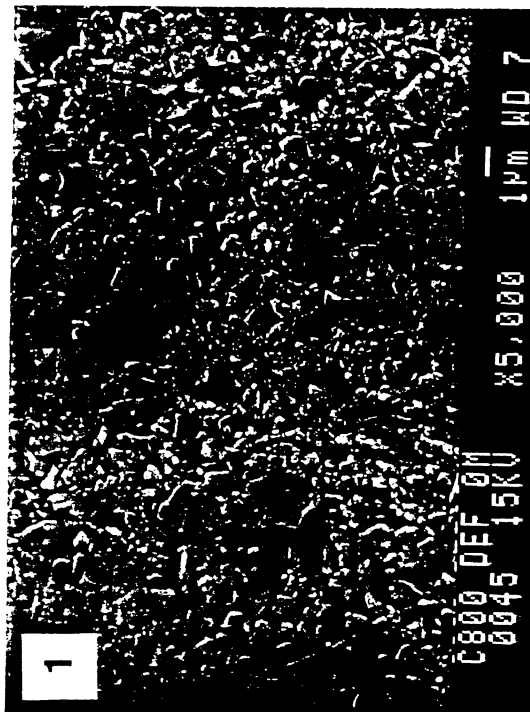
Il s'agit de rechercher dans quelle mesure ces différences de comportement peuvent être reliées à des différences de la microstructure des suspensions, c'est à dire de l'arrangement des particules au sein des produits. Deux techniques ont pour cela été mises en oeuvre: l'observation par M.E.B. de gouttes séchées ainsi que la cryomicroscopie. Les résultats obtenus avec ces deux techniques sont respectivement présentés dans les paragraphes suivants.

PLANCHE 1
SUSPENSIONS DE SILICE SECHEES SOUS LAMPE
E/S = 0,5

SUSPENSIONS FLOCULEES



SUSPENSIONS DEFLOCULEES



a) Observation des suspensions séchées par M.E.B.

Les clichés présentés sur la **planche 1** permettent de mettre en évidence certaines différences dans l'arrangement des particules:

- dans le cas des suspensions à pH=7,5 : sans sel (**photo 1: pH=7,5 ; 0M**), l'arrangement apparaît très compact avec une répartition homogène des espaces entre les particules. En présence d'une faible quantité de sel (0,05 M soit environ 5g/l) cet arrangement est très différent, il présente conjointement des zones de forte compacité et des espaces libres importants (**photo 2: 0,05 M**). Tout se passe comme si un accroissement limité de la force ionique du milieu entraînait une réorganisation des particules. Or c'est dans ces conditions que le comportement rhéologique des suspensions est fortement modifié: d'apparence liquide en l'absence de sel, le produit se transforme progressivement en un milieu pâteux avec apparition d'un seuil d'écoulement de plus en plus important.

- dans le cas des suspensions à pH=2 : sans sel (**photo 3: pH=2 ; 0M**), la compacité de l'arrangement apparaît intermédiaire de celle des deux cas précédents. Il apparaît par ailleurs que cet arrangement est assez peu modifié par un accroissement important (2M soit environ 200g/l) de la concentration en sel dans le milieu (**photo 4: 2M**). Or nous avons vu que dans ce cas, le comportement rhéologique et l'aspect macroscopique des suspensions sont peu modifiés par l'accroissement de la force ionique du milieu.

Il apparaît ainsi que les différences d'arrangement des particules mises en évidence par cette technique très simple peuvent être reliées aux modifications de comportement rhéologique mesurées lors de l'accroissement de la force ionique du milieu.

b) Observation des suspensions par cryomicroscopie

Quelques exemples de microstructures caractéristiques de suspensions préparées à pH=7,5 et pH=2, avec et sans ajout de sel, sont respectivement présentés sur les **planches 2 et 3**.

Les clichés de la **planche 2** montrent que, dans le cas de la suspension à pH=7,5 sans sel, (photo 1), les particules et agrégats sont relativement individualisés sans organisation apparente, ce qui peut expliquer la très bonne fluidité aux faibles sollicitations (absence de seuil d'écoulement). Cet arrangement est modifié par l'ajout de 0,05 M de sel (photo 2) avec des particules moins bien dispersées que précédemment. L'accroissement de la concentration en sel à une valeur de 0,1 M conduit à un "effet de flou" sur les clichés (qui ne résulte pas d'une mauvaise mise au point). Les particules apparaissent en effet comme fortement soudées les unes aux autres (photos 3 et 4). Or nous avons vu que dans ce cas la suspension présente l'aspect d'une pâte, et possède une valeur de seuil d'écoulement très élevée supérieure à 220 Pa.

Les observations réalisées sur les suspensions préparées à pH=2 (point de charge nulle) sont présentées sur la **planche 3**. Dans le cas de la suspension préparée sans ajout de sel (photo 5), on observe que les particules sont arrangées sous la forme d'un réseau tridimensionnel. Cette structuration de la suspension, particulièrement apparente aux plus faibles grandissements (photo 6) est par ailleurs compatible avec l'existence du seuil d'écoulement mesuré précédemment. Lors d'une sollicitation, l'écoulement du produit ne sera en effet possible que lorsque cette structure aura été rompue.

L'augmentation de la force ionique du milieu à une valeur de 0,1 M apporte assez peu de modifications dans cet arrangement (photo 7). Par contre des valeurs plus élevées (2 M: photo 8) font à nouveau apparaître une structure de la suspension assez mal définie, avec les contours des grains difficiles à discerner, comme si ceux-ci étaient "enrobés". On retrouve quelque peu sur ce cliché "l'effet de flou" déjà observé sur les photos 3 et 4.

PLANCHE 2

Suspensions préparées à pH = 7.5
E/S = 0,50 = cte

0,1 M

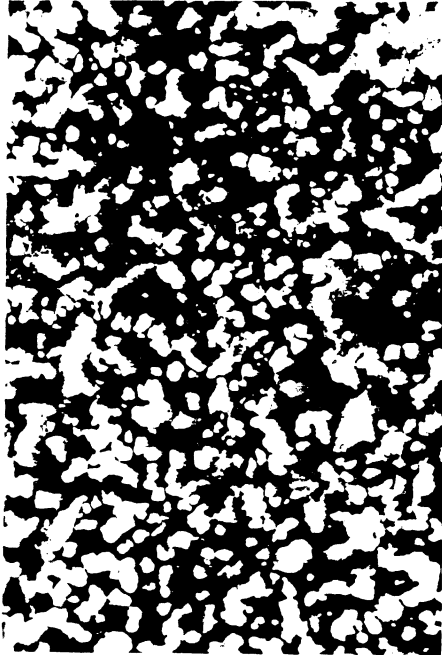


photo 3 (x 2 200)

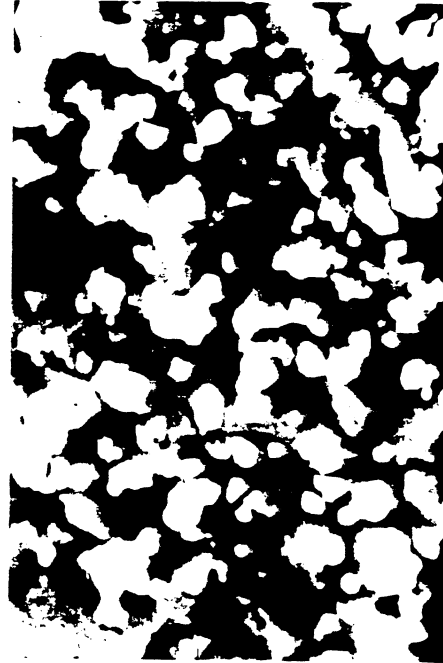


photo 4 (x 4 800)

0 M



photo 1 (x 2 200)

0,05 M



photo 2 (x 2 200)

PLANCHE 3

Suspensions préparées à pH = 2
E/S = 0,50 = cte

0,1 M



photo 7 (x 2 200)

2 M

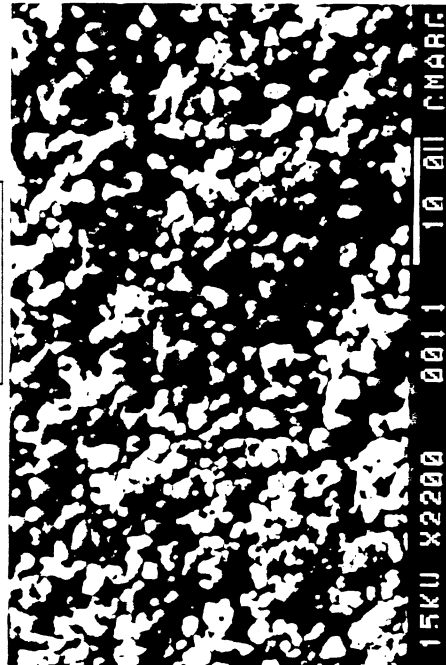


photo 8 (x 2 200)

0 M

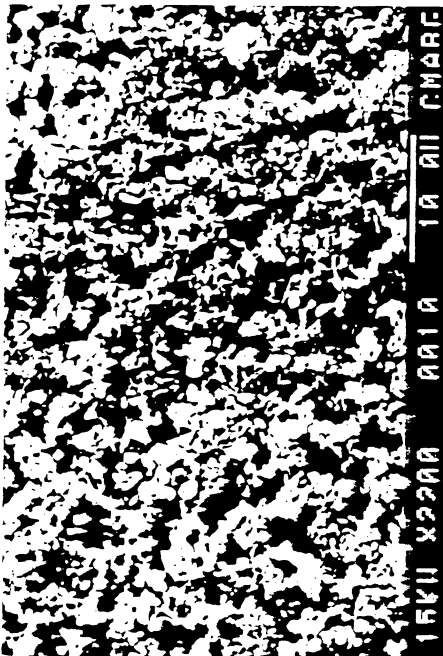


photo 5 (x 2 200)

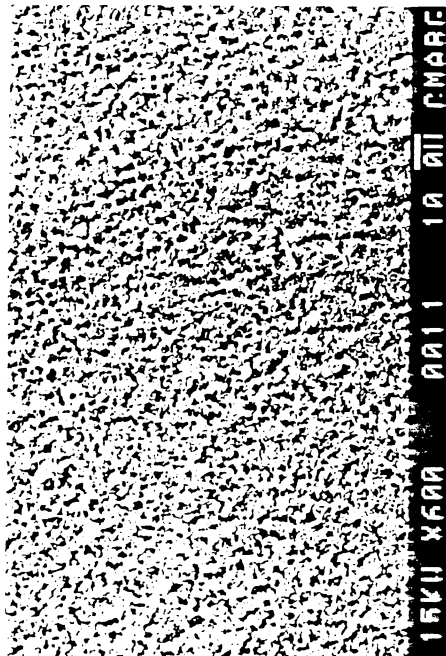


photo 6 (x 600)

c) Discussion

Nous nous sommes interrogés pour savoir dans quelle mesure la préparation des échantillons peut modifier de façon significative l'arrangement des particules au sein de la suspension.

Dans le cas des suspensions séchées, le départ d'eau peut, dans certains cas, avoir un impact considérable sur l'arrangement des particules. Pour discuter cet effet nous allons nous appuyer sur les 2 schémas de la figure 4 qui représentent les particules au sein d'une suspension défloculée (schéma a) et floculée (schéma b).

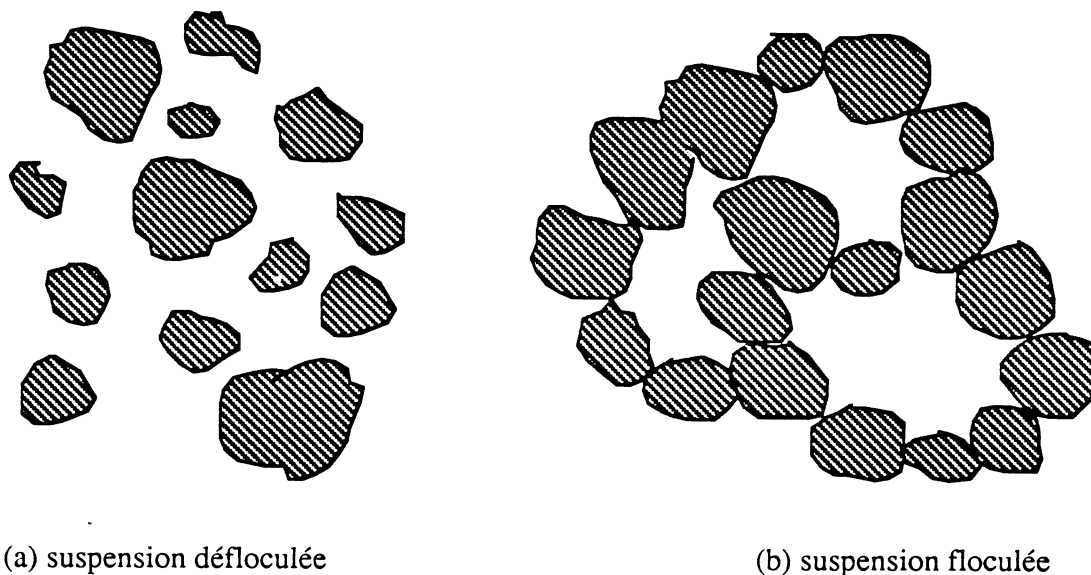


Figure 4: Représentation schématique de l'arrangement des particules au sein d'une suspension défloculée (a) et floculée (b)

Dans le cas d'une suspension défloculée, comme peut l'être une suspension de fines particules de silice à $\text{pH} = 7,5$, les forces répulsives de double couche l'emportent sur les forces attractives de Van der Waals et il n'y a pas de contact entre les particules. Lors du séchage, les forces répulsives entre les particules vont persister empêchant le contact entre les particules. Il en résultera une diminution de la distance entre les particules, aboutissant à un "empilement" de forte compacité. C'est effectivement ce type d'arrangement que l'on observe après séchage complet, sur le cliché 1 de la planche 1, où la microstructure présente un volume de solide nettement supérieur à 43 % (fraction volumique en solide dans la suspension).

Dans le cas des suspensions floculées (schéma b), c'est-à-dire quand les forces attractives entre les particules dominent, il existe une structure interne constituée par un réseau de particules verrouillées entre elles au sein du liquide. Aux points de contact entre les particules s'exercent des forces d'adhérence qui bloquent plus ou moins la structure de la suspension; lors du séchage d'une suspension très floculée il est possible que la structure initiale soit conservée, alors que dans le cas d'une suspension faiblement floculée des réarrangements pourront vraisemblablement avoir lieu sous l'effet des forces capillaires par exemple.

L'examen de la photo 2 de la planche 1 indique la présence de nombreux vides entre les particules après séchage. Une telle structure ne peut résulter que de la présence d'espaces importants libres de toutes particules dans la suspension avant séchage, et résulte de l'existence de forces d'adhérence très fortes entre les particules. Cette structuration forte de la suspen-

sion peut s'expliquer par l'adsorption des ions calcium à la surface des particules chargées négativement (4) et (5) qui crée des pontages entre les particules (6). Ceci est en bon accord avec une valeur du seuil d'écoulement élevée (30 Pa dans ce cas).

La compacité intermédiaire observée sur les suspensions à pH 2 (avec ou sans la présence de sel: photos 3 et 4) est en bonne corrélation avec les valeurs plus faibles des seuils d'écoulement mesurés sur ces produits (entre 1 et 3 Pa).

La préparation des échantillons précédant l'observation en cryomicroscopie mérite également d'être discutée. Selon P. Echlin (7) des artéfacts peuvent exister si durant la congélation un déplacement trop important des particules a lieu. Ce déplacement dépend en grande partie de la vitesse de congélation, qui intervient dans les mécanismes de nucléation croissance des cristaux de glace. R. Menold et Coll (8) précisent que pour des vitesses de refroidissement de l'ordre de 100 K/mn, correspondant aux conditions de refroidissement de nos suspensions, des cristaux de quelques dizaines de microns (30-40 microns) peuvent se former. L'auteur précise que ce type d'artéfact est toutefois limité si les particules sont de taille supérieure et non sphériques, leur déplacement les unes par rapport aux autres étant dans ce cas plus difficile. Ceci permet de penser que les microstructures présentées sur les planches 2 et 3 peuvent être considérées comme représentatives des suspensions.

Les différences de microstructure entre une suspension défloculée et floculée mises en évidence par cette technique sont parfaitement compatibles avec les observations précédentes. Le fort épaissement de la suspension défloculée en présence de sel se traduit par des particules de plus en plus soudées entre elles lorsque la force ionique augmente (Planche 2), jusqu'à un stade où la sublimation de la suspension apparaît presque impossible, comme si l'eau se trouvait alors fortement liée à la structure formée (photos 3 et 4: "aspect de flou"). Ce phénomène est à nouveau observé dans le cas de suspensions flocuées (Planche 3), mais pour des valeurs de force ionique plus importantes (2 M: photo 8).

Cette courte communication ne permet pas de discuter en détail l'origine d'une telle évolution. Toutefois, il convient de préciser que deux mécanismes sont à priori à prendre en compte: pour la suspension préparée à pH=7,5 (planche 2), l'adsorption des cations bivalents sur la surface chargée négativement, et dans le cas de la suspension préparée à pH=2, la solvataion des ions mis en solution.

CONCLUSION

Afin de prendre en compte les problèmes de glissement aux parois, les mesures de rhéologie ont été menées en utilisant un système cône/plan avec cône rugueux. Ces mesures confirment les résultats concernant l'effet de la force ionique sur la rhéologie des suspensions, à savoir que l'ajout des ions calcium modifie fortement le comportement rhéologique de suspensions initialement déflocuées (pH=7,5) et a un effet limité lorsque le pH initial est voisin du point de charge nulle (pH = 2).

L'analyse de la microstructure des suspensions en parallèle à l'étude rhéométrique, a permis de montrer que ces différences de comportements pouvaient être qualitativement expliquées par la visualisation de l'arrangement des particules au sein des produits.

En cryomicroscopie, dans le cas des suspensions les plus faciles à mettre en écoulement, les particules apparaissent individualisées sans organisation apparente. Par contre, dans le cas des suspensions les plus difficiles à mettre en écoulement, le contour des particules est difficile à discerner, comme si ces dernières étaient soudées entre elles.

L'observation au M.E.B. des suspensions séchées montre pour les suspensions fluides un empilement très compact des grains imbriqués les uns dans les autres, et pour les suspensions épaisses des empilements avec des espaces libres très importants. Lors du séchage, dans le premier cas les forces répulsives entre les particules ont permis un très forte densification de l'empilement, et dans le second, la structuration des particules au sein de la suspension a permis d'empêcher ou de limiter une telle densification.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. MANGE, A. FOISSY, A. PIERRE et J. CHAPPUIS "Analysis effect of monovalent and divalent ions on coagulation in an aqueous TiO_2 dispersion " first Intern. Workshop on hydration and setting, Dijon (1991)
- (2) C. HOARAU, D. GUINOT, et J. CHAPPUIS "Effet des ions sur le comportement rhéologique de suspensions concentrées de silice dans l'eau" C.R. Acad. Sci. t.314, série II, p1111-1117 (1992)
- (3) A. MAGNIN et J.M. PIAU "Rhéométrie des fluides à seuil. Validité et mesure du seuil" Colloque Annuel G.F.R. p85-92 (1989)
- (4) T. WAKATSUKI et Coll "specific and non specific adsorption of inorganic ions " Soil. Sci. Plant. Nutr. 20(4), p 353 (1974)
- (5) T.F. TADROS et J. LYKLEMA "the electrical double layer on silica in the presence of bivalent counter-ions " J. Electroanal. Chem. , 22, p 1-7, (1969)
- (6) R. K. ILLER "The chemistry of silica" , Ed. John Wiley & Sons (1976)
- (7) P. ECHLIN "Low Temperature Microscopy and Analysis" Plenum Press (1992)
- (8) R. MENOLD, B. LUTTGE, et W. KAISER "Freeze fracturing, a new method for the investigation of dispersion by electron microscopy" Adv. Coll. Interface Sci. , 5 , p281-335 (1976)

EFFET DU MODE DE PREPARATION SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DE SUSPENSIONS DE SILICE

P. LETURE, B. LATRASSE, J. CHAPPUIS
LAFARGE COPPEE RECHERCHE
B.P. 15 - 38291 LA VERPILLIERE Cédex

I - Introduction :

Dans le présent travail, nous présentons quelques résultats montrant l'influence du mode de mélange sur le comportement rhéologique de suspensions aqueuses concentrées de particules de silice fine broyée. Le mode de mélange des suspensions dans l'industrie pose souvent des problèmes de qualité d'homogénéisation, de quantité d'énergie à apporter, de temps de malaxage... De plus, dans certains cas, on peut observer des blocages de malaxeur : ainsi parle-t-on de suspensions "dures comme un mur". En fait, il est impossible d'enfoncer rapidement un outil dans la suspension ; mais il est plus aisé de l'enfoncer à vitesse plus faible. C'est pourquoi nous avons choisi de travailler sur de la silice présentant un caractère rhéoépaississant dans certaines conditions (Réf 1).

II - Mode opératoire, matériau et caractérisations :

La poudre utilisée est de la silice SIFRACO C800. Il s'agit de silice broyée de granulométrie comprise entre 0,1 et 10 μm , le diamètre moyen se situant à 2,1 μm . La poudre a été mélangée à de l'eau déminéralisée, et le pH de la suspension se stabilise aux environs de 7,5, du fait de la présence de nombreuses impuretés dans la poudre initiale.

Nous avons utilisé 3 modes de mélange pour préparer nos suspensions. Systématiquement elles ont toutes subi le premier qui consiste à mélanger la poudre et l'eau dans un malaxeur type KENWOOD. Il s'agit en fait d'un malaxeur à vitesse variable, type ménager, constitué d'un bol et d'une pale excentrée. Le second mode de mélange est un sonificateur de puissance 600 W ; il est possible de faire varier le temps d'impulsion (exprimé en pourcentage), ce qui revient à faire varier le temps effectif entre chaque cavitation : on considère généralement que plus la consistance de la suspension est importante, plus il faut diminuer le pourcentage d'impulsion, de manière à permettre à la suspension de revenir au contact de l'embout entre chaque cycle de compression. Le troisième est un broyeur micro-éléments, ou attritor, dont la cuve a un volume de 2 l ; la vitesse de rotation de l'impulseur est de 500 tr/min et son diamètre de 12 cm, ce qui donne une vitesse tangentielle de 3 m/s. Les billes utilisées sont en silicate de zirconium, de diamètre 0,6 à 0,8 mm et le rapport masse de bille, masse de suspension vaut 2. Les temps de passage dans cet appareil, entre 1 et 15 minutes, sont trop faibles pour obtenir un effet de broyage sensible. Ainsi, cet appareil a été utilisé dans le but d'agiter vigoureusement les suspensions.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées, sur des suspensions fraîches, à l'aide d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux à vitesse imposée (Réomat 115 de Contraves), suivant des cycles de variation linéaire du gradient de vitesse : rampes de vitesse 0-1000-0 s⁻¹, effectuées en 6 min.

Les granulométries laser ont été obtenues sur un granulomètre CILAS HR850. Les suspensions à pH=7,5 sont diluées dans de l'eau au même pH de manière à ne pas réagglomérer les particules.

Les préparations des échantillons pour observation en Microscopie Electronique à Balayage sont simplement faites en séchant, sous une lampe, une goutte de suspension diluée sur un support.

Les observations en cryomicroscopie sont faites sur des supports d'une dizaine de mm² et de faible masse ; la congélation est réalisée dans de l'azote pateux de manière à avoir une congélation la plus rapide possible (Réf. 2,3).

III- Résultats :

Dans un souci de simplification, nous ne présentons que les résultats obtenus sur des suspensions défloculées (pH=7,5) et de fraction volumique solide 45 %.

III-1 - Caractérisations rhéologiques :

L'évolution des courbes d'écoulement en fonction du temps de dispersion dans le broyeur micro-éléments est donnée sur la figure 1. Les évolutions correspondantes de viscosités apparentes sont rassemblées sur la figure 2 ; par souci de clarté, seules les courbes de montée sont représentées, mais les courbes de descente auraient le même aspect. Plus le temps de dispersion augmente :

a - plus la contrainte, à gradient donné, est faible, et ce d'autant plus que le gradient augmente.

b - plus l'hystérésis entre les courbes de montée et descente diminue, jusqu'à ce qu'elles soient pratiquement confondues pour un temps de 15 min.

c - plus le phénomène de rhéoépaississement est atténué. Pour un temps de 15 min, le comportement de la suspension est quasi-newtonien : la viscosité apparente est presque constante.

d - plus le gradient critique, à partir duquel la viscosité apparente croît, augmente. Il devient même impossible de le déterminer après un temps de dispersion de 15 min.

e - moins est "brutale" l'augmentation de la viscosité apparente : la pente est plus faible.

Notons que nous n'interpréterons pas les parties de courbes où $\dot{\gamma} < 200 \text{ s}^{-1}$, car les niveaux de contraintes mesurées (<2Pa) sont voisines de la limite détectable par l'appareil.

Ces mesures traduisent bien le comportement des suspensions observées macroscopiquement : pour les temps de dispersion élevés, il est facile d'agiter la suspension avec une spatule et ce quelle que soit la vitesse. Par contre, pour les temps de dispersion faibles, la suspension se déchire de part et d'autre de la spatule dès qu'on la déplace, même pour des vitesses faibles. Par exemple, il est difficile d'enfoncer une spatule autrement que sous son

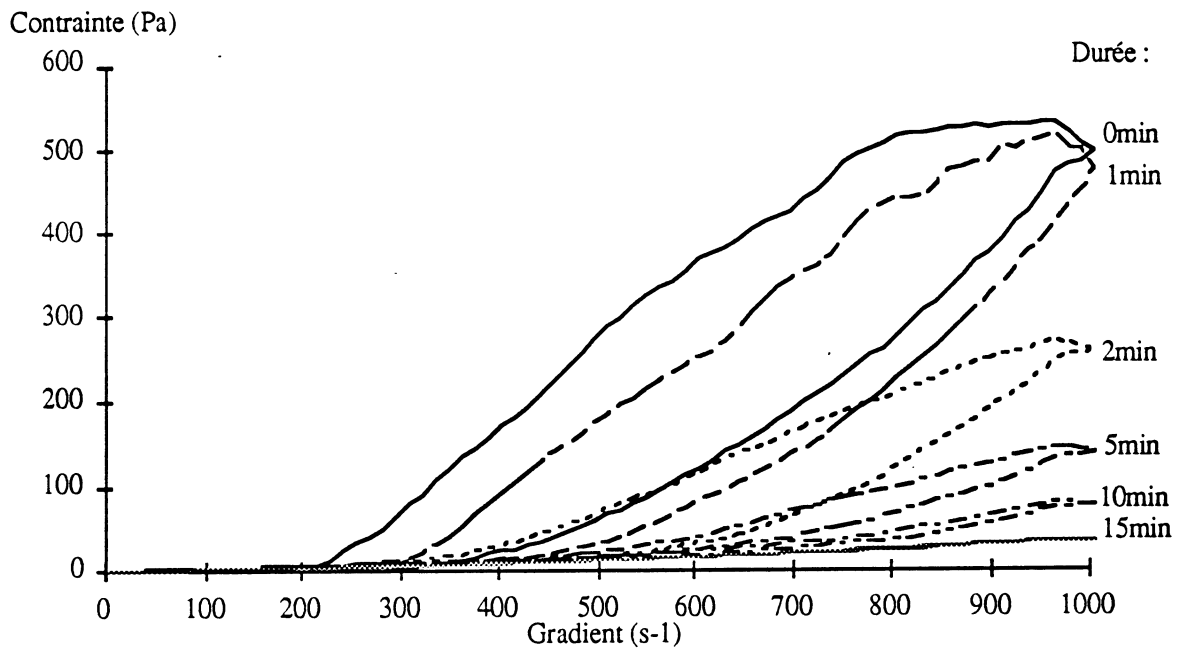


Figure 1 : Evolution des courbes d'écoulement en fonction de la durée de dispersion avec le broyeur micro-éléments

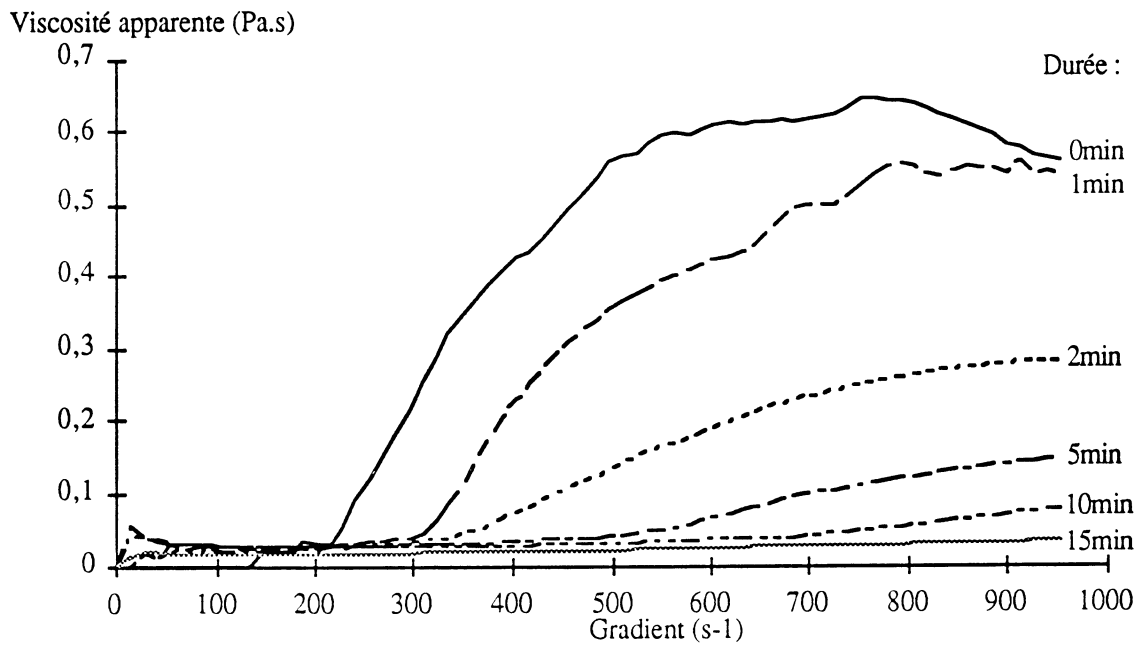


Figure 2 : Evolution de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour des temps de dispersion croissants avec le broyeur micro-éléments

propre poids.

Les mêmes commentaires peuvent être repris quand la dispersion est effectuée avec un sonificateur (voir figure 3). Pour cette série d'expériences, le pourcentage d'impulsion est de 100 %.

La figure 4 permet de comparer l'efficacité de la dispersion, qu'elle soit faite avec le broyeur micro-élément ou le sonificateur. Sur cette figure, la valeur de la contrainte pour $\gamma = 1000 \text{ s}^{-1}$ est portée en ordonnée. En abscisse, le "temps effectif" d'apport d'énergie à la suspension est pris : "temps effectif" = (pourcentage d'impulsion) * (temps réel de dispersion). Il vient 2 remarques :

- le moyen le plus efficace pour abaisser les contraintes est le broyeur micro-éléments.
- plus le pourcentage d'impulsion diminue, meilleur est le rendement du sonificateur du point de vue "abaissement de contrainte".

III-2 - Granularité, morphologie et texture :

Dans ce paragraphe nous ne présentons que les caractérisations des suspensions préparées avec le Kenwood et le broyeur micro-éléments pour un temps de dispersion de 15 min; en effet, les résultats obtenus avec le sonificateur, sont comparables à ceux obtenus avec l'attritor.

La figure 5 montre les courbes granulométriques pour une dispersion avec le Kenwood et l'autre avec le broyeur micro-éléments (temps de 15 min). A chaque fois, le diamètre médian vaut $2,1 \mu\text{m}$ et plus l'énergie de dispersion augmente, plus la quantité de fines augmente, la quantité de grosses diminuant dans le même temps. Cependant les variations restent faibles : la dispersion avec l'attritor permet d'obtenir 18,5 % de particules inférieures à $1 \mu\text{m}$ tandis que la dispersion avec le Kenwood permet d'en obtenir 15 % en volume.

La morphologie des particules a été observée au M.E.B. : quel que soit le mode de dispersion (pour des temps inférieurs ou égaux à 15 min avec l'attritor), les arêtes sont toujours aussi aiguës et les faces aussi bien définies (voir figure 6).

Les résultats obtenus en cryomicroscopie sont portés sur la figure 7. Sur les micrographies de faible grossissement, la répartition des particules est plus homogène pour la suspension préparée avec l'attritor : les "trous" sont homogènes en taille, et il n'y en a pas d'aussi importants que pour la suspension préparée avec le Kenwood. Sur les photos de grossissements plus élevés, les faces des particules les plus grosses sont parfaitement lisses pour les suspensions préparées en attritor. Par contre, les mêmes surfaces sont recouvertes de fines pour les suspensions préparées au Kenwood.

IV - Discussion :

A l'état sec, les particules de taille colloïdale se collent entre elles sous l'effet des forces de Van der Waals et forment des agglomérats. L'adhésion est nettement plus forte dans le cas des particules broyées que dans celui des particules sphériques. Dans le présent cas, les forces de Van der Waals peuvent concerner des surfaces importantes, comme indiqué sur le schéma en début de page suivante.

Tant que les particules restent collées, les surfaces solides en contact "ne voient pas" le liquide et il ne peut s'établir, sur ces surfaces, les équilibres physico-chimiques qui conduiraient à la séparation des deux particules, comme l'imposerait le système.

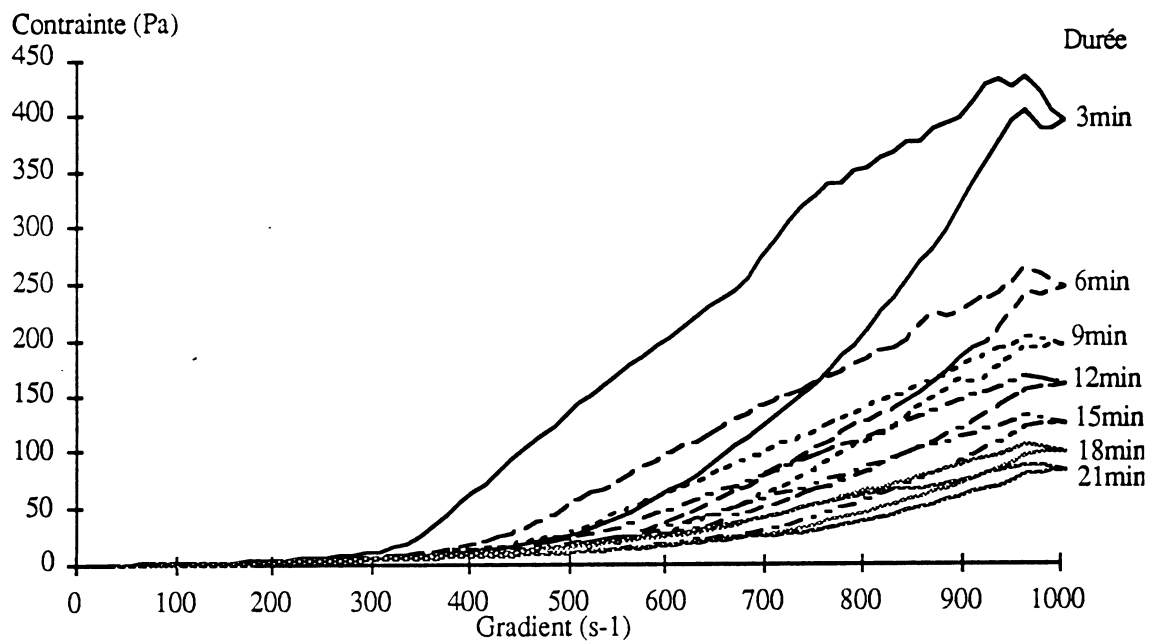


Figure 3 : Evolution des courbes d'écoulement en fonction de la durée de dispersion avec le sonificateur (pourcentage d'impulsion = 100 %)

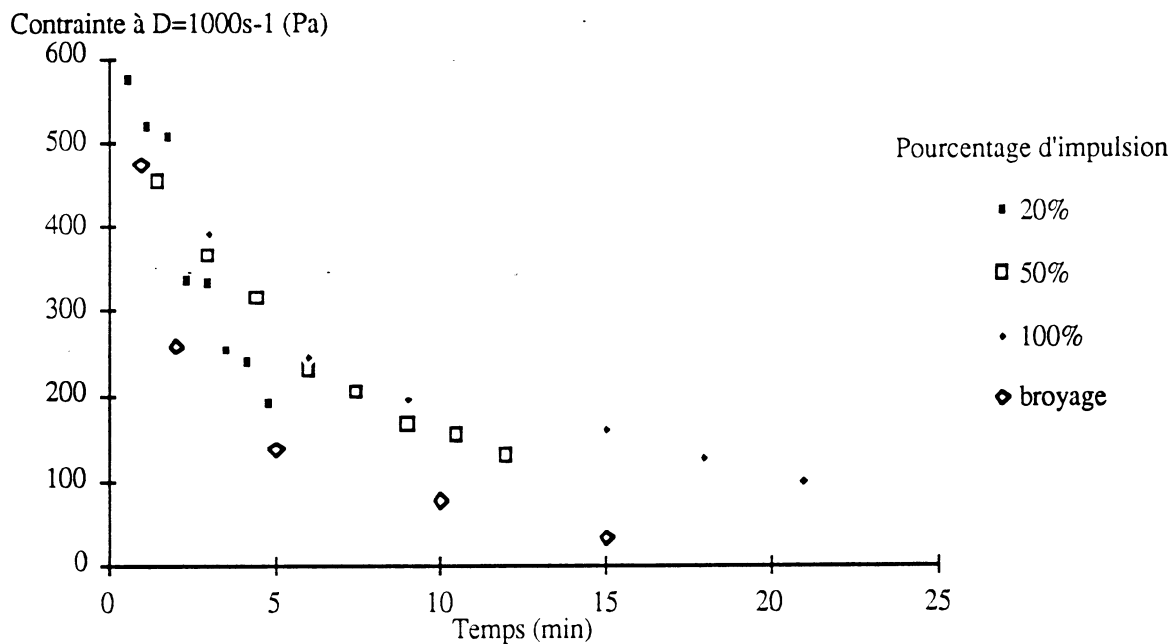


Figure 4 : Comparaison de l'efficacité de dispersion avec l'attritor ou le sonificateur :

Evolution de la contrainte à $\gamma=1000 \text{ s}^{-1}$ en fonction du temps et pour différents pourcentages d'impulsion avec le sonificateur

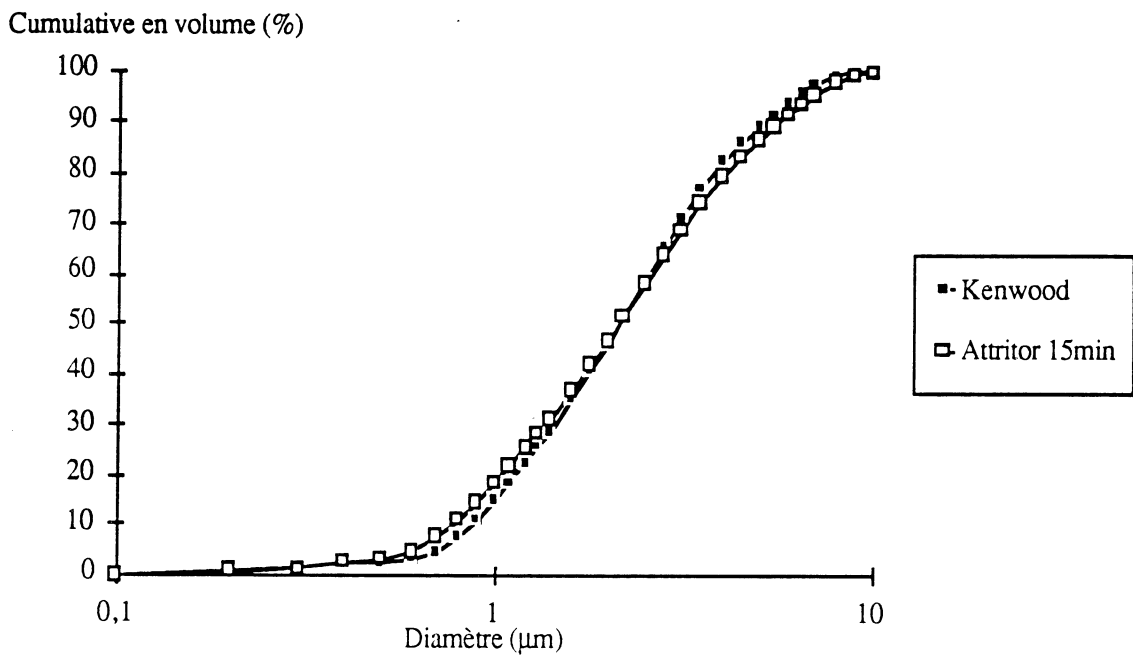
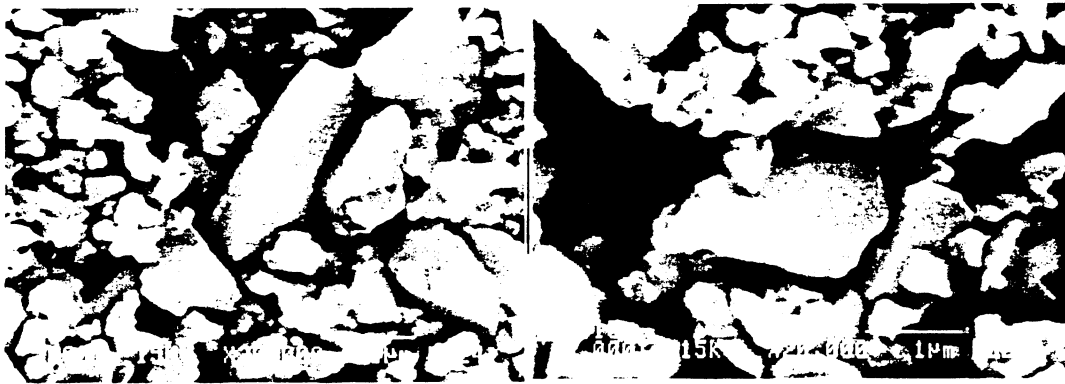
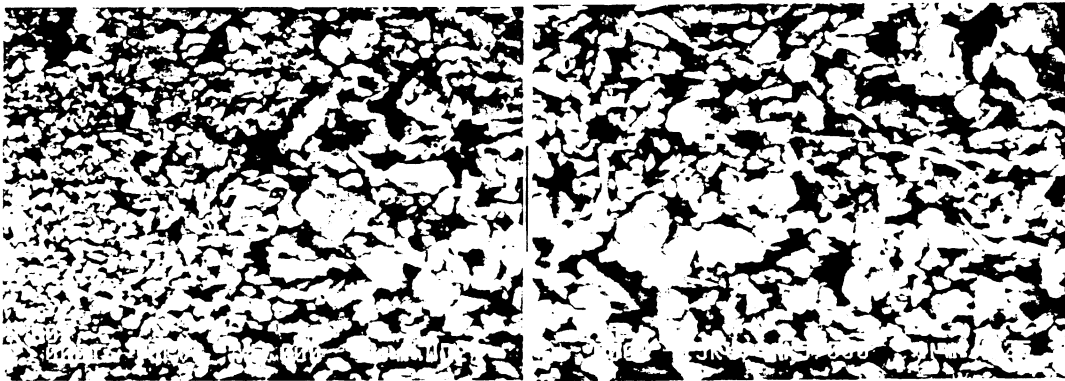


Figure 5 : Courbes granulométriques en fonction du mode de dispersion



2 μ m Grossissement : 20 000

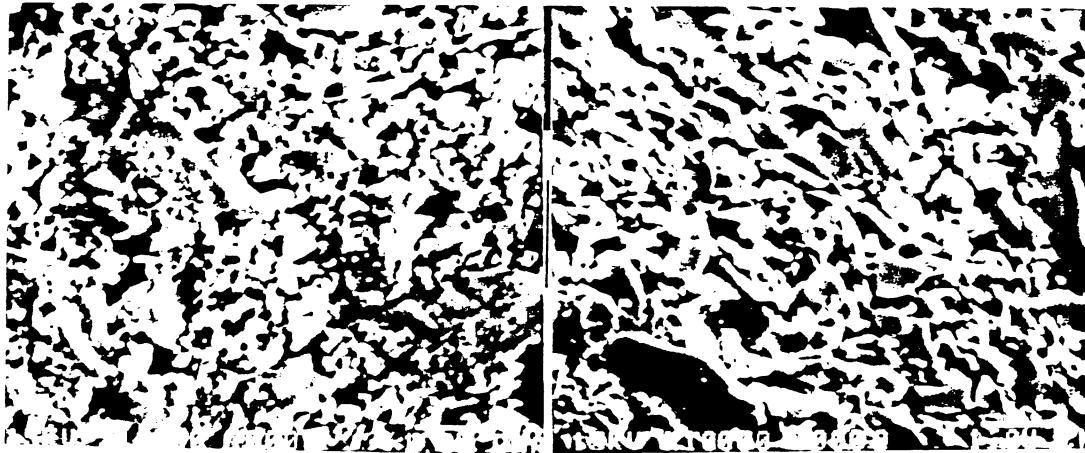


10 μ m Grossissement : 5000

Préparation dans le Kenwood

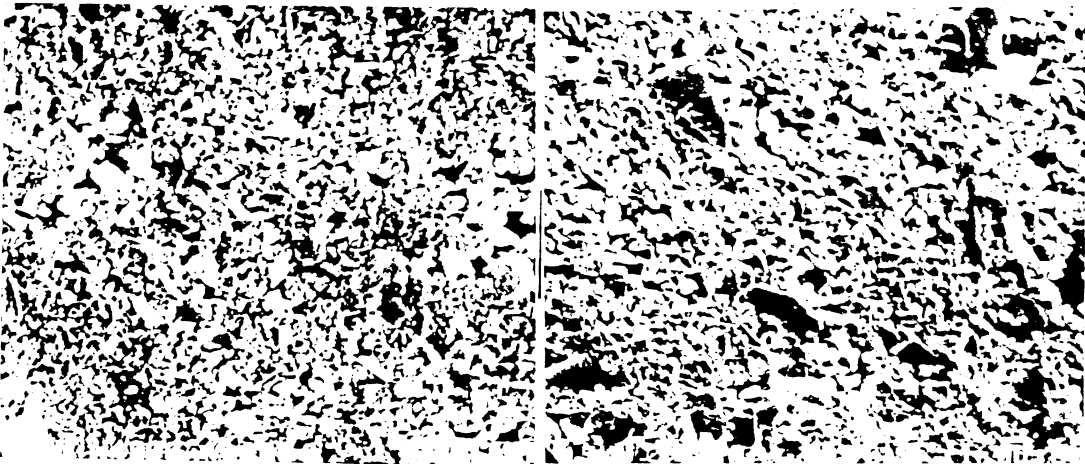
Dispersion avec l'attritor pendant 15min

Figure 6 : Observations au M.E.B.



2µm

Grossissement : 10 000



5µm

Grossissement : 4800



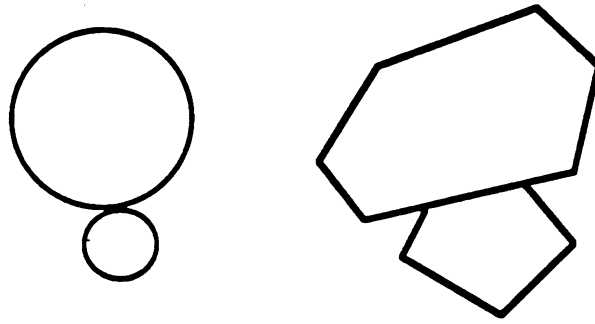
10µm

Grossissement : 2000

Préparation dans le Kenwood

Dispersion avec l'attritor pendant 15min

Figure 7 : Observations en cryomicroscopie



Il y a ainsi des agglomérats constitués d'un grand nombre de fines particules, qui au moment du mélange avec l'eau peuvent, en plus, piéger de l'air, la présence de forces capillaires ainsi induites, pouvant encore augmenter la cohésion des agglomérats.

L'énergie mécanique, apportée par la dispersion avec le sonificateur ou le broyeur micro-éléments, est beaucoup plus importante que celle apportée dans un malaxeur type Kenwood. Ainsi l'énergie apportée par les deux premières techniques est suffisante pour casser les agglomérats de petites particules non dispersées avec le Kenwood. Dans les systèmes de mélange les plus énergétiques, la distribution granulométrique montre que des agglomérats ont été dispersés par rapport au mode de dispersion moins fort ; ceci est confirmé par les observations en cryomicroscopie où d'importants agglomérats de fines sont vus après mélange au Kenwood. Au contraire, ils n'existent plus, du moins à des tailles aussi importantes, après dispersion plus intense. Ces résultats indiquent donc que la suspension est mieux dispersée, avec l'attritor ou le sonificateur, que les fines sont mieux désagglomérées, et ceci se traduit par des écoulements plus faciles (à mêmes gradients de vitesse, les contraintes diminuent avec l'augmentation d'énergie dispersive apportée au système). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Farris (Réf. 4) qui avait prévu la diminution de viscosité en remplaçant une certaine quantité de grosses par des fines, à fraction volumique solide égale.

De plus, les résultats obtenus sur le rhéoépaississement sont en accord avec les travaux d'Hoffman (Réf 5). Il précise que le mélange de particules de tailles comprises entre 0,5 et 30 μm permet d'éliminer la discontinuité de viscosité observée sur des suspensions très monodisperses. En fait, sur les suspensions préparées au Kenwood la pente de la courbe donnant la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse (figure 2) est importante, la courbe n'étant toutefois pas discontinue. Quand les particules sont mieux dispersées, mélange par attrition par exemple, la variation de viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse est beaucoup plus faible, jusqu'à, ou bien disparaître, ou bien être reportée vers des gradients supérieurs à 1000 s^{-1} . Ceci confirme encore que les fines particules restent agglomérées lors d'un mélange au Kenwood, la courbe granulométrique étant ainsi plus resserrée.

V - Conclusions :

Le comportement rhéologique de suspensions aqueuses défloculées de silice broyée dépend fortement du mode de préparation.

Dans tous les cas, l'utilisation d'un moyen de mélange plus énergétique, sonificateur ou broyeur micro-éléments, conduit à des suspensions plus fluides : à même gradient de vitesse, les contraintes de cisaillement diminuent quand l'énergie de mélange augmente.

Le caractère rhéoépaississant des suspensions défloculées est déplacé vers les gra-

dients de vitesse élevés, voire supprimé si le temps de dispersion est suffisant.

L'observation en cryomicroscopie révèle des différences marquées suivant le mode de préparation. Dans le cas du mélange au Kenwood, les plus petites particules forment des agglomérats importants et paraissent même "collées" aux plus grosses. Après traitement ultra-sonique, ou passage à l'attritor, les fines particules sont beaucoup mieux individualisées.

Nous pensons que plus la quantité d'énergie apportée pour la dispersion est importante, plus les agglomérats diminuent en nombre et en taille, permettant ainsi aux mécanismes de défloculations de se mettre en place : la répulsion électrostatique devient suffisante pour obtenir des suspensions mieux dispersées.

Bibliographie :

- (1) C. HOARAU, D. GUINOT et J. CHAPPUIS - Effet des ions sur le comportement rhéologique de suspensions concentrées de silice dans l'eau - C.R. Acad. Sci. t.314, série II, p.1111-1117 (1992)
- (2) P. ECHLIN - Low temperature microscopy and Analysis - Plenum press (1992)
- (3) R. MENOLD, B. LUTTGE, W. KAISER - Freeze fracturing, a new method for the investigation of dispersion by electron microscopy - Adv. Coll. Interface Sci., 5, p.281-335 (1976)
- (4) R.J. FARRIS - Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data - Trans. Soc. Rheol. n°12-2 p. 281-301 (1968)
- (5) R. L. HOFFMANN - Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions : necessary conditions for their occurrence - Adv. Colloid Interface Sci., 17, p.161 (1982)

RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS AQUEUSES DE SILICES COLLOIDALES

A. MAGNIN*, J. PERSELLO, B. CABANE***, J.M. PIAU***

*Laboratoire de Rhéologie - Domaine Universitaire -
B.P. 53 X - 38041 GRENOBLE Cédex

**Unité Mixte Rhône-Poulenc - CEA - Centre d'Aubervilliers
52, Rue de la Haie Coq - 93308 AUBERVILLIERS Cédex

***CNRS - CEA - URA 331 - Service de Chimie Macromoléculaire
Bât. 125, CEN-Saclay - 91191 GIF SUR YVETTE Cédex

INTRODUCTION

Ce travail est consacré à l'étude de la rhéologie de suspensions modèles de silices colloïdales dans l'eau en rapport avec leur structure mésoscopique. La réaction acide-base entre les particules et le milieu de dispersion aboutit à une situation où les particules interagissent par des potentiels répulsifs. Les suspensions étudiées ici peuvent être considérées comme modèles dans la mesure où elles sont composées de particules sphériques monodisperses de très faible diamètre (20 nm) et que leur comportement thermodynamique est bien connu. L'originalité de ces matériaux réside dans leur stabilisation par des répulsions électrostatiques non écrantées.

Nous allons discuter ici des mesures rhéologiques sur suspensions soumises à un écoulement viscosimétrique de cisaillement en géométrie cône-plan. L'analyse des réponses, en régime transitoire et permanent, à des sollicitations en vitesses de cisaillement imposées, précédées par une histoire en déformation contrôlée ainsi que la réponse à des sollicitations dynamiques en petites déformations permettent de préciser la nature des états pris par la suspension lorsque la fraction volumique augmente. On montre que ces différents états sont liés aux forces à courte distance dans la suspension.

MATERIAUX

Les dispersions aqueuses de silice sont obtenues en neutralisant un silicate de sodium par l'acide nitrique. Les particules sont des sphères denses de silice amorphe dont le diamètre est de 20 nm avec un indice de polydispersité inférieur à 1,05. La surface est couverte de groupes silanols et silicates. Elles sont entourées de nuages de cations alcalins.

La figure 1 montre les évolutions de la distance surface-surface entre particules et de la distance surface-surface entre les couches électrostatiques de Debye, calculée selon la méthode Verwey et Hoverbeek (1948, page 37), en fonction de la fraction volumique ϕ .

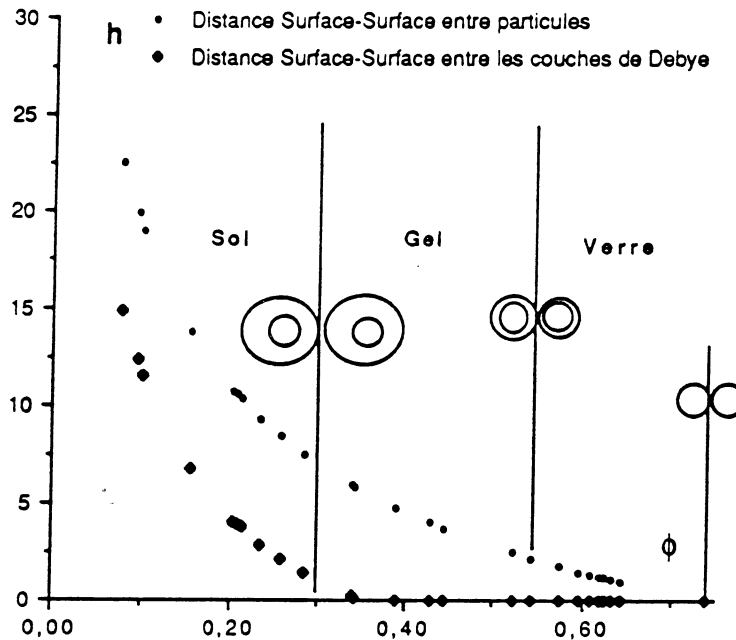


Figure 1 : Distance Surface-Surface entre particules et distance Surface-Surface entre les couches de Debye (en nm) en fonction de la fraction volumique ϕ .

La frontière de la phase phase gel est placée à la fraction volumique où commence le recouvrement des couches ioniques. La transition gel-verre correspond à l'interpénétration des couches d'ions condensés au voisinage des surfaces (quelques nm).

RHEOMETRE ET METHODOLOGIE

Les préparations ont été testées en cisaillement homogène dans une configuration cône plan. avec un rhéomètre Weissenberg- Carrimed travaillant à cinématique imposée.

Compte tenu de la forte dépendance de la réponse du matériau en fonction de la fraction volumique, il est essentiel de contrôler la teneur en eau de l'échantillon notamment près de la surface libre de l'échantillon où une évaporation est susceptible d'entraîner de fortes variations dans la contrainte mesurée. Pour cela nous avons enfermé l'échantillon, le cône et le plan dans une enceinte où était maintenu une tension de vapeur saturante autour de l'échantillon (Magnin et Piau, 1990) De plus, nous avons vérifié que les résultats étaient reproductibles sur un même échantillon entre le début et la fin de la série d'essais. L'évaporation n'a posé de réel problème que pour la préparation de concentration la plus élevée $\phi = 0.445$. Pour les échantillons de forte consistance (seuil élevé), nous avons contrôlé les effets de fracturation en testant la reproductibilité des résultats. Les surfaces du plan et du cône étaient nettoyées à l'acétone puis séchées avant de déposer l'échantillon.

Les mesure ont été effectuées à $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Pour ce système, la température a peu d'influence sur la rhéologie.

Les échantillons ont été soumis à deux types de sollicitations : dynamique en petites déformations et cisaillement transitoire en grandes déformations.

En sollicitation dynamique, l'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale dans le temps avec une pulsation ω . L'analyse de la réponse permet d'extraire le module visqueux G'' et le module élastique G' du matériau (Walters, 1975). La déformation est choisie suffisamment petite pour être dans le régime linéaire. En ce qui concerne les préparations présentant un seuil de contrainte, la déformation est gardée également suffisamment faible pour rester dans le domaine élastique au dessous du seuil de contrainte.

Dans les sollicitations en grande déformation, le matériau est soumis à des créneaux de vitesse de cisaillement successifs d'intensité variable. Ce type de sollicitation permet d'obtenir la contrainte en régime permanent et en régime transitoire. L'influence de l'histoire de la déformation est alors précisée en conditionnant l'échantillon dans un état connu.

ETUDE EN REGIME PERMANENT EN GRANDES DEFORMATIONS

La figure 2 montre, pour différentes valeurs de la fraction volumique ϕ , l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement ou du nombre de Péclet Pe défini comme

$$Pe = 6 \pi \eta_s \gamma a^3 / k T$$

où η_s est la viscosité du solvant; γ : la vitesse de cisaillement, a : le rayon de la particule, k : la constante de Boltzman et T : la température.

Dans le domaine d'essais, le nombre de Péclet est très petit et donc la diffusion Brownienne domine les effets hydrodynamiques.

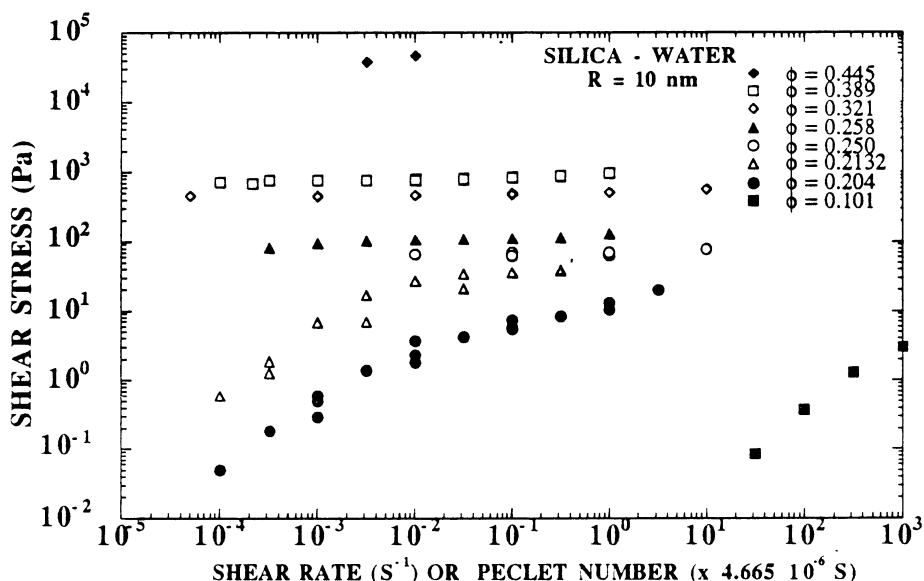


Figure 2 : Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement en régime permanent et en fonction de la fraction volumique ϕ .

Le comportement rhéologique observé varie selon la fraction volumique et doit être analysé à la lumière des caractéristiques de la suspension montrées sur la figure 1.

Aux faibles fractions volumiques, on observe un comportement newtonien sur la gamme de vitesse de cisaillement (figure 3). La variation de viscosité est linéaire en ϕ et suit la loi d'Einstein $\eta/\eta_s = 1 + 2,5 \phi$ en utilisant la fraction volumique effective prenant en compte l'épaisseur du nuage ionique qui entoure chaque particule c'est à dire :

$$\phi_{\text{eff}} = \phi (a_{\text{eff}}/a)^3 \text{ avec } a_{\text{eff}} = a + \kappa^{-1}$$

où κ^{-1} est la longueur de Debye qui peut être extraite facilement de la figure 1.

Pour des fractions volumiques effectives plus élevées ($\phi_{\text{eff}} > 0,3$), la variation de viscosité n'est plus linéaire en ϕ mais suit la loi de Batchelor (1977) : $\eta/\eta_s = 1 + 2,5 \phi + 6,2 \phi^2$.

Lorsqu'on approche de $\phi_{\text{eff}} = 1$, correspondant à la frontière où les couches ioniques se recouvrent, la viscosité devient non Newtonienne (figures 2 et 3).

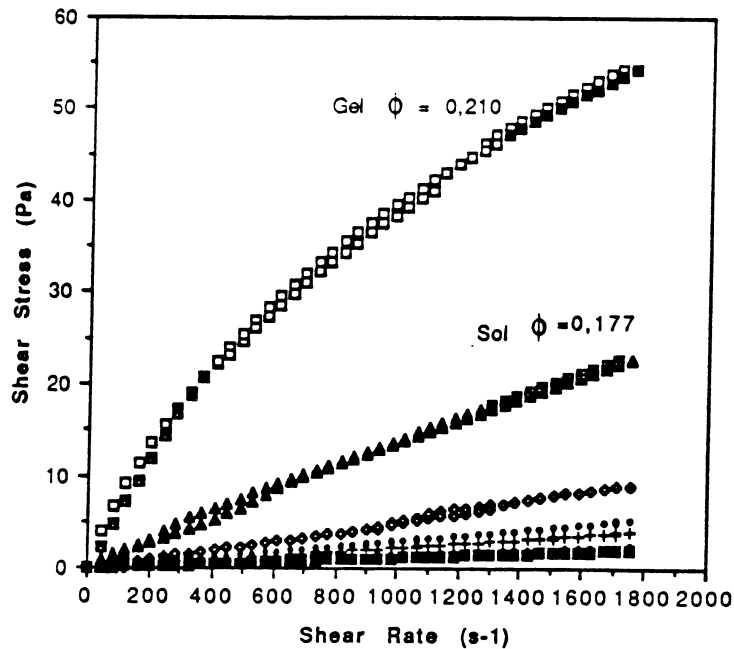


Figure 3 : Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement en régime permanent pour des fractions volumiques en dessous et près de la transition sol gel.

Au delà de $\phi_{\text{eff}} = 1$, les couches ioniques se recouvrent. On entre dans la phase gel. On voit alors apparaître des viscosités qui varient fortement avec la vitesse de cisaillement et l'apparition d'un seuil de contrainte quasiment constant sur plusieurs décades de vitesse de cisaillement. La figure 4 montre plus précisément l'évolution rapide du seuil de contrainte en fonction de la fraction volumique lorsque on entre dans la phase gel.

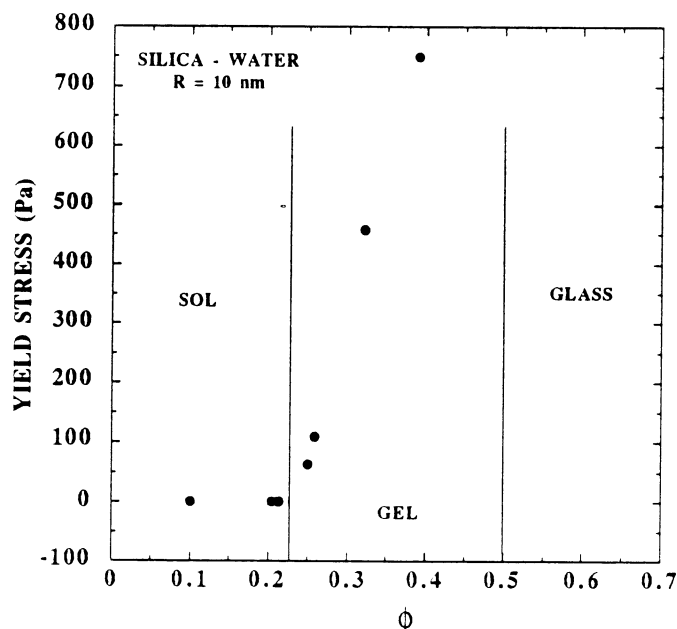


Figure 4 : Seuil de contrainte en fonction de la fraction volumique.

ETUDE EN REGIME DYNAMIQUE EN PETITES DEFORMATIONS

La figure 5 montre l'évolution du module élastique G' en fonction de la fréquence angulaire pour plusieurs fractions volumiques. La figure 6 montre l'évolution du module élastique en haute fréquence en fonction de ϕ .

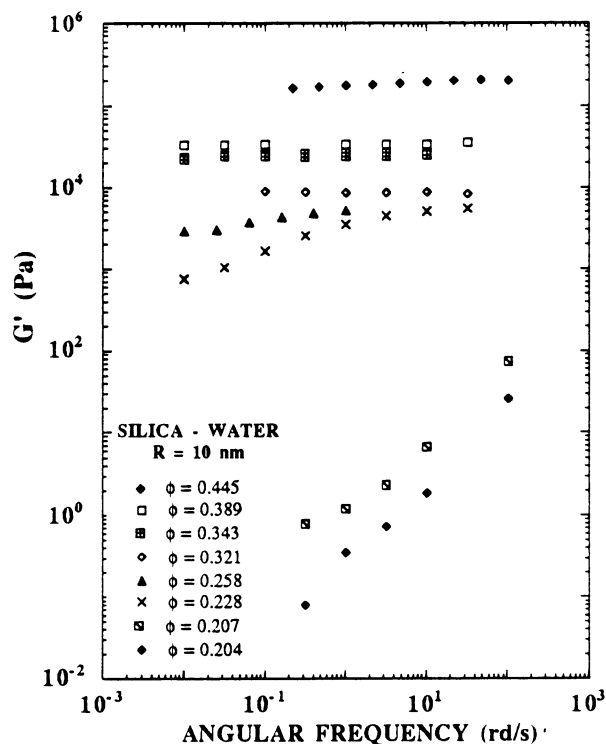


Figure 5 : Module élastique G' en fonction de la fréquence et de la fraction volumique.

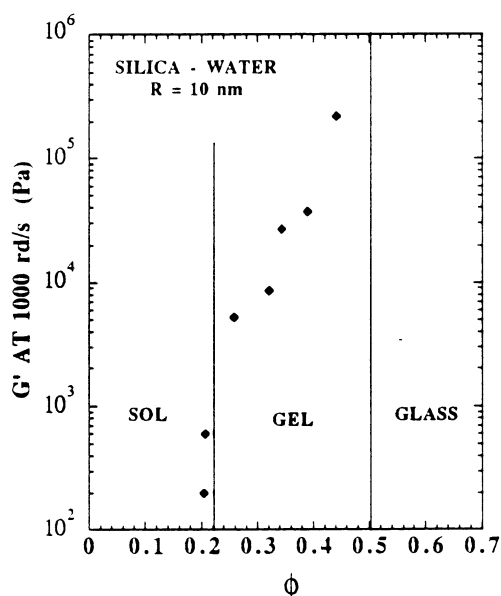


Figure 6 : Module élastique G' à haute fréquence en fonction de la fraction volumique.

Pour les faibles fractions volumiques, le module visqueux G'' est plus élevé que le module élastique G' . Près de la transition sol-gel G' et G'' sont comparables. Par contre, dès que l'on entre dans la phase gel, le module élastique augmente très rapidement avec la fraction volumique et devient plus élevé que le module visqueux.

REGIME TRANSITOIRE EN GRANDE DEFORMATION

La figure 7 montre la réponse à une marche ascendante de vitesse de cisaillement (vitesse de pré-cisaillement $0,01s^{-1}$, vitesse de cisaillement $0,1s^{-1}$). La figure 8 montre la réponse à une marche descendante de cisaillement (vitesse de pré-cisaillement $0,1s^{-1}$, vitesse de cisaillement $0,01s^{-1}$). Les contraintes sont adimensionnalisées par la contrainte en régime permanent. Les deux fractions volumiques se situent dans la phase gel. Les régimes permanents en contrainte sont identiques pour $0,01s^{-1}$ et $0,1s^{-1}$ et sont égaux au seuil de contrainte (figure 2).

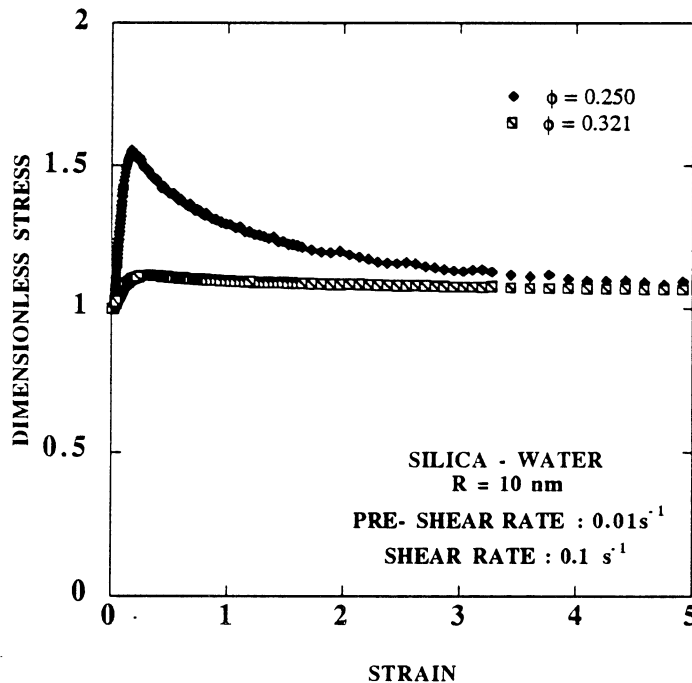


Figure 7 : Transitoires de contrainte en réponse à une variation ascendante de vitesse de cisaillement .

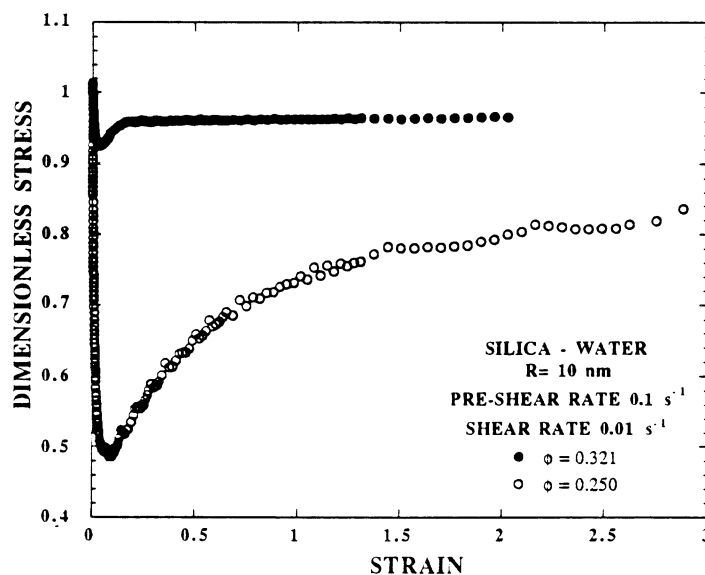


Figure 8 : Transitoires de contrainte en réponse une variation descendante de vitesse de cisaillement.

Sur la figure 7, la contrainte croît proportionnellement avec la déformation puis se relaxe lentement vers sa valeur de régime permanent. Inversement, lorsque la vitesse de cisaillement passe d'une valeur grande vers une valeur petite, la contrainte s'abaisse rapidement au dessous de sa valeur de régime permanent puis remonte vers cette valeur. On constate que les temps de relaxation de la structure augmentent lorsque l'on s'approche de la transition sol-gel. Le retour vers l'état d'équilibre se fait sous l'action de la pression osmotique. Il est d'autant plus court que la pression est élevée. Cette relaxation structurale pourrait s'interpréter comme un processus de création ou d'annihilation de défauts.

CONCLUSIONS

La caractérisation rhéologique en cisaillement a permis de préciser la nature des états "sol" et "gel" de ces dispersions. La transition sol gel se caractérise par le passage d'un comportement visqueux ou viscoélastique à un comportement où le module élastique est très grand devant le module visqueux avec apparition d'un seuil de contrainte. On a montré que la réponse du matériau est liée aux forces entre particules. En particulier la transition sol-gel correspond à la frontière où les couches ioniques entourant chaque particule commencent à se recouvrir.

BIBLIOGRAPHIE

Magnin, A. and J.M. Piau, *J. Non Newtonian Fluid Mech.*, 36 (1990) 85

Walter, K, *Rheometry*, Chapman and Hall, London, 1975

Batchelor, G.K., *J. Fluid Mech.*, 93, (1977), 97-117

Verwey E.J. W; et Hoverbeek J.T., *Theory of stability of lyophobic colloïds*, Elsevier Publisher, New york, 1948.

COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DE BILLES EN SUSPENSION : APPLICATION AUX CULTURES DE MICROORGANISMES MYCELIENS

J.C. SIGOILLOT*, H. DESPLANCHES**, J.M. DUCLA**, J.L. CHEVALIER**

*Laboratoire de Microbiologie - Faculté des Sciences de St-Jérôme

**ENSSPICAM - Domaine Universitaire de St-Jérôme

Av. Escadrille Normandie Niemen - 13397 MARSEILLE Cédex 13

1 - Introduction

Les microorganismes filamenteux sont d'un emploi particulièrement fréquent dans le domaine des biotechnologies. Cependant, il n'existe aucun modèle simple qui permette de prédire le comportement rhéologique d'une suspension de microorganismes mycéliens. Lorsque ces organismes se développent en cultures agitées, dans les fermenteurs industriels, par exemple, les filaments mycéliens s'enroulent en forme de pelotes ("pellets") dont la taille et les caractéristiques dépendent fortement des conditions de culture (METZ et KOSSEN, 1977). Les billes obtenues sont le plus souvent creuses en raison d'une lyse des cellules les plus anciennes situées au centre de la bille.

Lors de la mise en oeuvre des fermentations, les propriétés rhéologiques de ces suspensions sont un des facteurs déterminant l'énergie d'agitation et les transferts de chaleur et matière à l'intérieur du fermenteur.

En raison de la présence de ces billes, dont le diamètre atteint souvent plusieurs millimètres, les mesures directes ne peuvent pas être effectuées dans des rhéomètres classiques.

La majorité des mesures disponibles dans la littérature sont effectuées par des rhéomètres à turbine développés initialement par BONGENAAR (1973). Ces systèmes sont pratiquement les seuls employés à l'heure actuelle (KEMBLOWSKI et KRISTIENSEN., 1986) et des tentatives de mesures en ligne ont été effectuées (AJAYI *et al.*, 1991).

Les résultats obtenus, ainsi que ceux provenant d'autres types de mesures, pertes de charge dans des conduites cylindriques par exemple (FATILE, 1985), conduisent tous à attribuer un caractère rhéofluidifiant très prononcé aux milieux de culture contenant des organismes mycéliens. Ce caractère rhéofluidifiant est généralement traduit par l'utilisation de la loi en puissance:

$\tau = K \dot{\gamma}^n$, où K représente la consistance et n (inférieur à 1 dans ce cas), l'indice de comportement.

La caractérisation du comportement rhéologique de ces suspensions reste cependant difficile, notamment en raison de la faible plage de nombre de Reynolds utilisable (généralement $Re < 10$), ce qui conduit à l'utilisation de mobiles de faible diamètre, de l'ordre de 2 à 5 cm (VAN'T RIET et TRAMPER, 1991).

Pour tenter d'améliorer ces systèmes de mesure, notre choix s'est porté sur des rubans hélicoïdaux à simple et double enroulement qui permettent une meilleure mise en suspension des billes et donnent des couples plus importants permettant d'étendre les plages utilisables et d'affiner les mesures.

2 - Matériel et méthodes

2 -1 Appareillage

Le système expérimental est constitué d'une cuve en Pyrex de 0,1 m de diamètre interne et d'une capacité utile de 1000 cm³, possédant une double paroi où circule un fluide caloporteur assurant la régulation en température de la solution étudiée. Deux mobiles d'agitation ont été utilisés successivement:

- ruban hélicoïdal simple enroulement de diamètre 0,095 m, d'un pas de 0,043 m et d'une hauteur de 0,240 m;

- ruban hélicoïdal double enroulement de diamètre 0,095 m, d'un pas de 0,0215 m et d'une hauteur de 0,245 m.

Le centrage des mobiles est assuré par un système qui repose au fond de la cuve. Le mobile est suspendu à la tête de mesure d'un appareil "RHEOMAT 30" (CONTRAVES S.A.) qui permet des mesures précises du couple dans une gamme de vitesse de rotation comprise entre 0,047 et 350 tours par minute.

2 - 2 Principe de mesure et étalonnage.

Les mesures sont basées sur l'hypothèse de METZNER et OTTO (1957) qui définissent une viscosité effective η_e basée sur la généralisation de l'équation (1) pour un domaine laminaire aux fluides non-newtoniens.

$$N_p = K_p / Re \quad (1)$$

A cette viscosité effective correspond un gradient de vitesse effectif γ_e déterminé par des mesures rhéologiques classiques sur des solutions étalons. Ce gradient effectif peut être relié à la fréquence de rotation N du mobile d'agitation par la relation (2) :

$$\gamma_e = K_{MO} \cdot N \quad (2)$$

Les constantes K_p et K_{MO} ont été déterminées par l'étude de solutions Newtoniennes (Glycérine-eau), et non-Newtoniennes (NATROSOL 1,5 et 2%). Les caractéristiques rhéologiques de ces solutions sont elles-mêmes déterminées de façon classique par l'utilisation de cylindres co-axiaux sur la tête de mesure du RHEOMAT 30.

Pour les solutions non-Newtoniennes, le modèle rhéologique retenu est celui de CROSS-WILLIAMSON (1965) qui s'est avéré le mieux adapté sur la plage de gradient de vitesse étudiée:

$$\gamma_e = \gamma_{1/2} \cdot [(\eta_0 / \eta_e) - 1]^{1/\beta}$$

2 - 3 Suspensions étudiées

Les microorganismes utilisés sont des champignons filamenteux qui se développent en culture agitée sous forme de billes. Ils appartiennent aux espèces suivantes:

- *Cunninghamella elegans*;
- *Botrytis convoluta*;
- *Aspergillus fumigatus*.

Le milieu de culture est constitué de Corn-steep (ROQUETTES S.A.), 30 g/l et de saccharose, 15 g/l. Ce milieu est réparti en fioles d'Erlenmeyer de 3 l et stérilisé. Les cultures sont effectuées sur table à agitation à température ambiante.

Pour éviter la dispersion du diamètre des billes inhérente aux processus biologiques, des billes d'alginate de calcium calibrées représentant un modèle plus simple ont également été étudiées. Ce modèle a également un intérêt non négligeable dans les procédés biotechnologiques car les billes d'alginate servent de support dans les réacteurs biologiques à enzymes immobilisées.

Les billes d'alginate de calcium sont préparées classiquement en versant goutte à goutte une solution d'alginate de sodium à 2% dans une solution de chlorure de calcium à 10%. Les billes ainsi obtenues ont été mises en suspension dans des solutions de glycérine à 25, 50 et 75%.

3 - Résultats et discussion

3 - 1 Domaine Newtonien

Les mesures de puissance d'agitation effectuées sur une solution de glycérine ont permis de vérifier le domaine de validité de l'équation (1) pour les différents mobiles et de déterminer leur constante K_p .

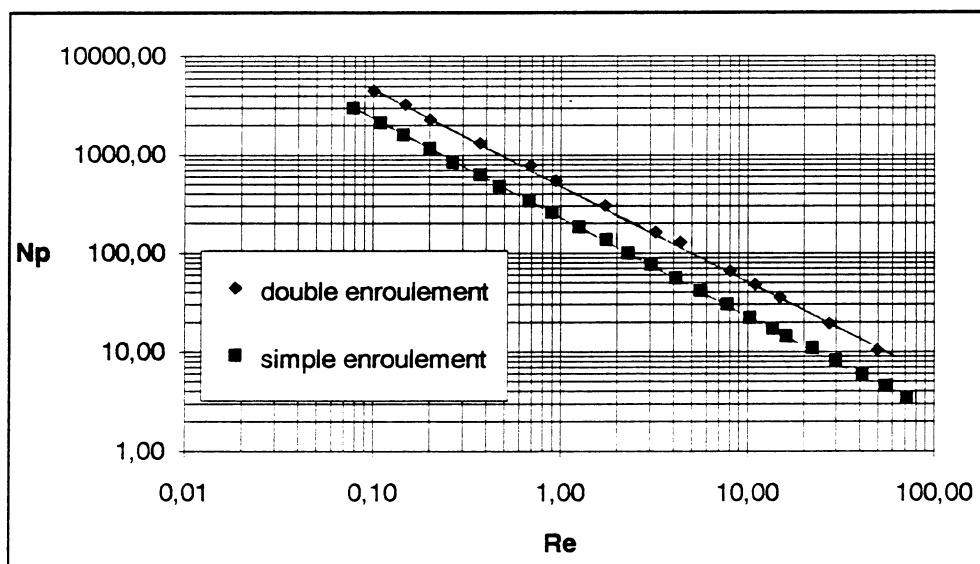


Figure 1 : Courbes de puissance réalisées à partir de solutions de glycérine pour les mobiles d'agitation à simple et double enroulement.

La puissance d'agitation est déterminée à partir de la mesure du couple C par la relation :

$$P = 2\pi C N \text{ avec } Np = (P / \rho N^3 d^5) \text{ et } Re = (\rho N d^2) / \eta.$$

Les graphes $\ln(Np) = f(\ln(Re))$ sont linéaires jusqu'à un nombre de Reynolds supérieur à 50 (figure 1), la relation : $Np = Kp/Re$ est donc valide dans ce domaine. Les moyennes réalisées à partir de différents essais donnent pour le simple enroulement, $Kp = 242,5$; pour le double enroulement, $Kp = 512$.

La valeur de Kp double pratiquement lorsque l'on passe du simple enroulement au double enroulement. En conséquence, puisque $Kp = P/(r N^3 d^5)$, pour un même nombre de Reynolds, la puissance consommée par le double enroulement est double par rapport au simple enroulement, ce qui permet d'affiner les mesures dans la zone des faibles gradients de vitesse.

3 - 2 Domaine Non-Newtonien

Des mesures de puissance d'agitation sur des solutions non-newtoniennes homogènes permettent de déterminer la viscosité effective en fonction de la fréquence de rotation du mobile:

$$\eta_e = P/(Kp d^3) .$$

D'autre part, les mesures effectuées sur la même solution avec le système de mesure classique à cylindres co-axiaux permet selon METZNER et OTTO de déterminer pour chacune des valeurs de η_e un gradient de vitesse effectif γ_e .

Le constante de METZNER-OTTO K_{mo} est alors calculée pour chacun des mobiles en effectuant la moyenne des rapports γ_e / N pour les différentes solutions étudiées. Ces résultats font l'objet du Tableau 1. Pour la suite de l'étude, les valeurs retenues ont été:

- simple enroulement $K_{mo} = 37,5$;
- double enroulement $K_{mo} = 35,5$.

Simple enroulement		Double enroulement	
Solutions	K_{mo}	Solutions	K_{mo}
Guar 0,5%	40	Guar 0,5%	36,85
Guar 1%	32,9	Guar 1%	34,66
Alginate 2%	39,9	Natrosol 1,5%	31,62

Tableau 1 : Valeurs de la constante de METZNER et OTTO K_{mo} obtenues à partir de différentes solutions d'hydrocolloïdes.

Ces valeurs sont très proches de celles proposées par NAGATA (1975) qui trouve pour un mobile de géométrie identique une valeur de K_{mo} égale à 30,3.

Pour calculer cette constante, EDWARDS et SHAMLOU (1983) proposent l'équation $K_{mo} = 34 - 114 (C/D)$ pour le domaine $0,026 < C/D < 0,164$. Dans cette équation, C représente l'épaisseur de l'espace annulaire compris entre l'agitateur et la paroi et D le diamètre de la cuve. Dans notre cas, les calculs donnent $K_{mo} = 31$ pour un rapport $C/D = 0,026$.

3 - 3 Rhéologie des suspensions de microorganismes mycéliens

Les suspensions de microorganismes filamenteux testées présentent toujours un caractère rhéofluidifiant, comme l'indiquent les courbes $\eta_e = f(\dot{\gamma}_e)$ dont un exemple est donné Figure 2. La comparaison de ces différentes courbes montre que la viscosité effective croît lorsque la fraction volumique augmente. Ceci est également mis en évidence par l'utilisation de la loi en puissance avec $\eta_e = K \dot{\gamma}_e^{n-1}$. Ces résultats sont reportés dans le tableau 2.

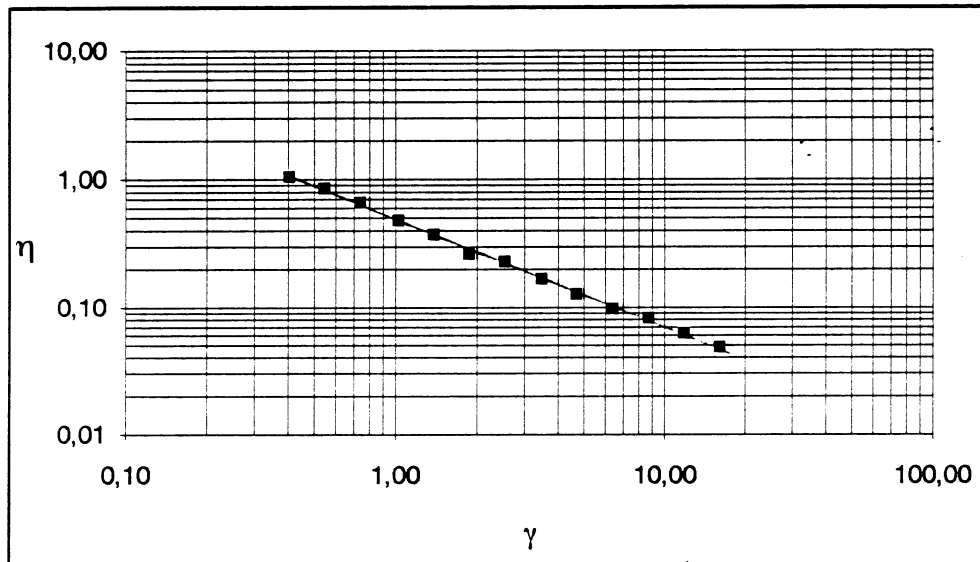


Figure 2 : Comportement rhéologique d'une culture de *Botrytis convoluta*. Les billes ont un diamètre moyen de 3 mm, la fraction volumique est de 0,185.

	Diamètre des billes	Fraction Volumique	Indice de comportement n	Consistance K
<i>Botrytis</i>	3 mm	0,1	0,197	0,453
	3 mm	0,2	0,333	1,435
<i>Cunninghamella</i>	3 mm	0,1	0,537	0,089
	3 mm	0,15	0,534	0,162
<i>Aspergillus</i>	0,5 mm	0,1	0,453	0,391
	0,5 mm	0,2	0,377	1,755
	0,5 mm	0,3	0,529	1,738
<i>Botrytis</i>	0,5 mm	0,185	0,187	2,43
	0,5 mm	0,185	0,249	0,874

Tableau 2 : Paramètres de la loi en puissance pour diverses cultures de champignons filamenteux.

On note également une certaine dispersion des résultats liée à l'hétérogénéité du matériel cellulaire employé. En effet, les cultures de champignons filamenteux présentent une dispersion assez importante des diamètres des billes, et le relargage de polysaccharides dans le milieu de culture, notamment chez *Botrytis convoluta*, influe sur le comportement rhéologique de la suspension. Pour ces raisons, nous avons utilisé un modèle plus simple, constitué par des billes d'alginate dont on peut faire varier le diamètre et la viscosité du milieu de dilution.

3 - 4 Suspensions de billes d'alginate de calcium

Les résultats obtenus sur des billes d'alginate calibrées semblent a priori proches de ceux obtenus sur les cultures de champignons filamenteux. On retrouve le même caractère rhéofluidifiant que l'on peut traduire par les coefficients de la loi en puissance K et n. Ces coefficients, obtenus pour trois diamètres différents et trois viscosités différentes du milieu de suspension (glycérine plus ou moins diluée) sont regroupés dans le tableau 3.

	Fv	Glycérine 25% $\eta = 0,004 \text{ Pa s}$		Glycérine 50% $\eta = 0,006 \text{ Pa s}$		Glycérine 75% $\eta = 0,012 \text{ Pa s}$	
		n	K	n	K	n	K
1 mm	0,3	0,249	0,483	0,397	0,139	0,6	0,112
	0,36	0,349	0,480	0,446	0,134	0,57	0,13
	0,42	0,347	0,552	0,404	0,499	0,514	0,2
3 mm	0,24			0,128	0,596	0,473	0,216
	0,3	0,215	0,5	0,133	0,648	0,325	0,719
	0,36	0,306	0,234	0,273	0,695	0,579	0,582
	0,42	0,323	0,752	0,585	0,902	0,668	0,597
5 mm	0,3	0,136	0,510	0,266	0,5	0,368	0,458
	0,36	0,161	0,561	0,377	0,499	0,342	0,531
	0,42			0,247	2,085	0,671	0,525

Tableau 3 : Paramètres de la loi en puissances pour des suspensions de billes d'alginate de calcium dans des solutions de glycérines plus ou moins diluées.

La consistance de la solution augmente avec la fraction volumique comme le montre la figure 3.

L'indice de comportement ne varie pas, en revanche, de façon évidente ni avec la fraction volumique, ni avec le diamètre des billes. Cependant, il apparaît nettement que la viscosité du milieu de dilution joue un rôle non négligeable: l'indice de comportement augmente lorsque la viscosité du milieu croît, ce qui peut s'expliquer par un amortissement des chocs entre les billes qui constituent la suspension.

On peut également remarquer à ce propos que la puissance d'agitation consommée est très élevée par rapport à la puissance qui serait consommée pour l'agitation du milieu de dilution seul. En effet, les viscosités effectives η_e de ces suspensions sont de 10 à 100 fois plus élevées que la viscosité du milieu seul.

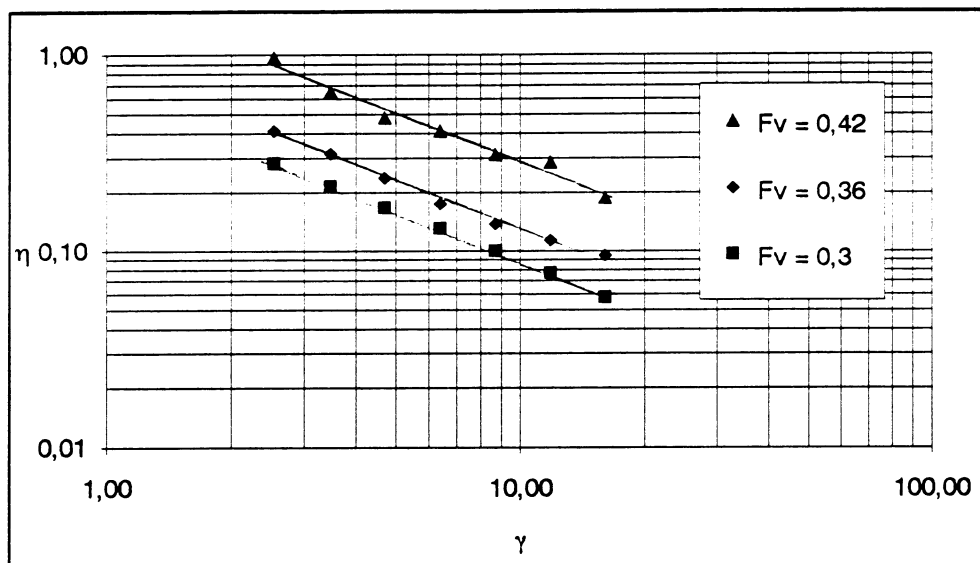


Figure 3 : Comportement rhéologique de trois suspensions de billes d'alginate de fractions volumiques différentes dans un même milieu de suspension.

Si l'on compare les suspensions de billes d'alginate et de champignons, il apparaît *a priori* que la viscosité apparente de la suspension d'alginate est plus faible, pour une même fraction volumique, que pour les champignons.

Ceci est probablement dû à un effet de tassement des champignons qui conduit dans ce cas à sous estimer la fraction volumique réelle.

En effet, les billes d'alginate sont pleines et le packing maximum ϕ_{\max} est proche de la valeur théorique pour un empilement aléatoire de sphère (0,64).

En revanche, les champignons forment des sphères creuses. Sortis du liquide support, elles ont tendance à se déformer et à se tasser en perdant une partie de leur liquide interne. Dans ce cas, ϕ_{\max} doit être supérieur à 0,64, mais il n'a pas été possible de le mesurer avec exactitude ce qui se traduit par une sous évaluation du packing effectif des suspensions de champignon.

Les fractions volumiques réelles sont donc plus proches de celle des billes d'alginate, et ce modèle semble donc adapté, et on peut donc considérer que les suspensions de champignons se comportent bien comme des billes soumises à des chocs élastiques.

Dans ce cas, QUEMADA (1978) propose un modèle faisant intervenir un temps caractéristique T_c . Dans le cas présent, la taille des particules ne permet pas de trouver un temps caractéristique compatible avec les valeurs expérimentales. En élargissant la plage de mesure (figure 4), il semble cependant que celle-ci soit centrée exactement dans la région non newtonienne de la courbe $\eta_r = f(T_c \gamma)$. Dans ces conditions, un modèle tel que le modèle de CARREAU (1972) donnerait probablement une meilleure description du comportement rhéologique de ces suspensions que la loi en puissance.

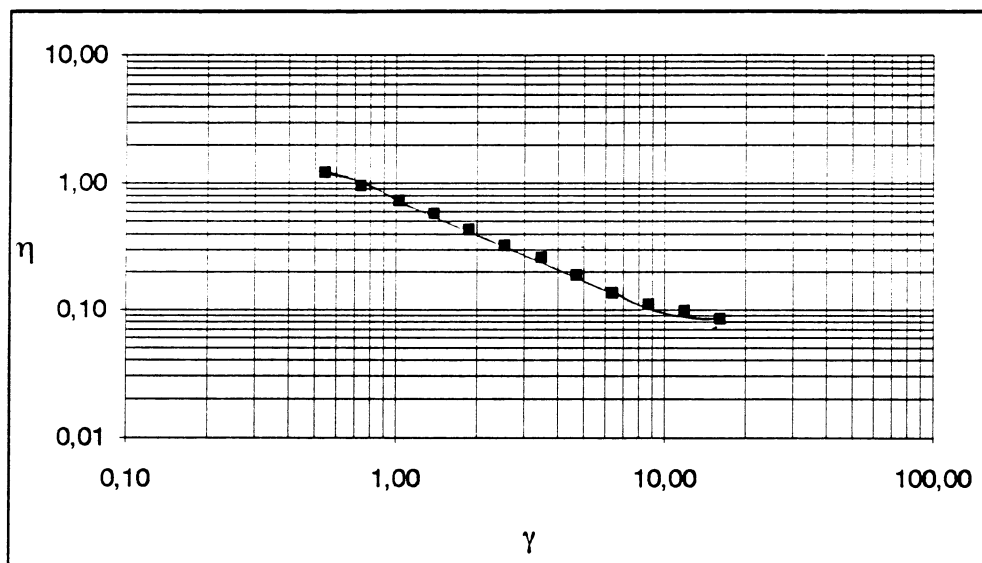


Figure 4 : Comportement rhéologique d'une culture d' *Aspergillus fumigatus*. Les billes ont un diamètre moyen de 0,5 mm. La fraction volumique est de 0,1.

Cependant, une difficulté supplémentaire apparaît qui est liée au phénomène de décantation se produisant pour les très faibles nombres de Reynolds. Ce phénomène entraîne un tassement des billes au fond de la cuve qui produit une augmentation anormale du couple résistant.

4 - Conclusion

Les mesures de puissance en régime laminaire sur des suspensions constituées de champignons filamenteux permettent de caractériser de façon fiable le comportement rhéologique de ces microorganismes. Ces propriétés rhéologiques sont étroitement liées à la fraction volumique des billes dans le milieu de culture. Les courbes $\eta = f(\dot{\gamma})$ montrent le caractère rhéofluidifiant des suspensions sous agitation. On note une nette augmentation de l'indice de consistance K du modèle d'Ostwald-de Waele avec la fraction volumique. Ce modèle simple caractérise correctement le comportement rhéologique sur la plage de Reynolds étudiée.

Les suspensions de billes d'alginate de calcium ont confirmé les résultats obtenus sur l'étude des microorganismes.

La viscosité du milieu de dilution a un effet non négligeable, vraisemblablement par un phénomène d'amortissement des chocs, et l'augmentation de la viscosité du milieu atténue le caractère rhéofluidifiant de ces suspensions.

Cette étude confirme que le comportement d'un milieu constitué de billes de diamètre relativement élevé peut être quantifié de façon correcte par la mesure de la puissance consommée par un agitateur tel que le double ruban hélicoïdal qui a été utilisé dans cette étude.

5- Bibliographie

AJAYI O., KEMBLOWSKI Z., KRISTIANSEN B. et LARSEN V.F., 1991.

On-line rheometer for the monitoring of polymer fermentations: operating conditions. *Biotechnol.Letters*, 13, 8 : 583-588.

- BONGENAAR J.J.T., KOSSEN N.W.F., METZ B. et MEIJBOOM F.W., 1973.
A method for characterizing the rheological properties of viscous fermentation broths.
Biotechnol. Bioeng., 15 : 201-206.
- CARREAU P.J., 1972.
Rheological equations from molecular network theories.
Trans. Soc. Rheol., 16 : 99-127.
- CROSS M.M., 1965.
Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudo-plastic systems.
J. Coll. Sci., 20 : 417-437.
- EDWARDS M.F. et P. SHAMLOU, 1983.
Low Reynolds number flow heat exchangers. Kakaç S., Shah R.K. et Bergles A.E. Pub. Springer Verlag.
- FATILE I.A. 1985
Rheological characteristics of suspensions of *Aspergillus niger*: correlation of rheological parameters with microbial concentration and shape of the mycelial aggregate.
Appl. Microbiol. Biotechnol. , 21 :60-64.
- KEMBLOWSKI Z. et KRISTIANSEN B., 1986.
Rheometry of fermentation liquids.
Biotechnol. Bioeng., 28 : 1474-1483.
- METZ B. et KOSSEN N.W.F., 1977.
The growth of molds in the form of pellets. A literature review.
Biotechnol. Bioeng., 19 : 781-799.
- METZNER A. B. et OTTO R.E., 1957.
Agitation of non-newtonian fluids.
A. I. Chem. Eng. J., 3 :13.
- NAGATA S. , 1975.
Mixing. Halsted Pres Pub., J. Wiley Edt. New-York.
- QUEMADA D.,1978.
Rheology of concentrated disperse systems: II. A model for non-newtonian shear viscosity in steady flows.
Rheol. Acta, 17 : 632-642.
- VAN'T RIET K. et TRAMPER J., 1991.
Basic bioreactor design. MARCEL DEKKER Inc., New-York.

CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES DES FROMAGES FRAIS OBTENUS PAR LA TECHNIQUE D'ULTRAFILTRATION DE LAIT

M. MAHAUT, J. KOROLCZUK

INRA-LRTL, 65, Rue de Saint-Brieuc 35042 RENNES

INRA-LGIA, 369, Rue Jules Guesde 59651 VILLENEUVE D'ASCQ

RESUME

Les fromages expérimentaux étaient obtenus par ultrafiltration de lait coagulé, acidifié à l'aide d'un module d'ultrafiltration équipé de membranes minérales (TECHSEP, France).

Les fromages frais ont un comportement rhéofluidifiant. Le module complexe et l'angle de perte est une fonction de la déformation et de la température.

La viscosité des fromages obtenus par ultrafiltration est plus faible que celle des fromages obtenus par centrifugation. L'homogénéisation du lait écrémé n'a pas d'effet sur la viscosité du fromage maigre, par contre la viscosité des fromages gras contenant 60% de gras sur sec augmente de 2,4 à 5,5 fois quand le lait gras est homogénéisé sous une pression de 10 à 20 MPa. Les protéines du lactosérum à l'état natif n'ont pas d'effet sur la consistance du fromage, par contre à l'état dénaturé, elles apportent environ 60% de la consistance par rapport à celle donnée par les caséines.

INTRODUCTION

Les fromages frais sont considérés comme une suspension d'agrégats de petites particules de caséines déminéralisées et dispersées dans le lactosérum (Glaser et al., 1979, Roefs, 1986). Selon Aylar et Wallace (1970), il ne peut se former que des liaisons faibles, incapables d'assurer la contraction du coagulum. Les traitements technologiques du lait intervenant lors de la transformation fromagère sont connus pour affecter la composition, la texture ainsi que la microstructure des fromages (Davis, 1965, Green et al. 1981).

Les fromages frais obtenus par ultrafiltration du lait (Maubois et al. 1969) ont une teneur en calcium plus élevée et présentent à la dégustation une saveur acide prononcée par rapport aux fromages issus des procédés traditionnels (Brulé et al. 1974). Ce problème peut être résolu par l'ultrafiltration de lait acidifié à pH 4,7 (Stenne, 1973) mais les fromages présentent une viscosité apparente inférieure par rapport à celle des fromages obtenus par centrifugation de caillé (Mahaut et al. 1982) probablement due au faible pouvoir texturant des protéines du lactosérum à l'état natif (Korolczuk & Mahaut, 1991).

Le but de notre travail était de caractériser d'une part le comportement rhéologique des fromages frais en fonction de la teneur et de l'état des constituants (caséine, protéines du lactosérum, matière grasse) et d'autre part d'étudier l'influence des paramètres technologiques (traitements mécaniques et thermiques) sur les caractéristiques rhéologiques des fromages frais).

MATERIELS et METHODES

La plate-forme d'ultrafiltration en continu (TECHSEP, France) était composée de deux étages: le premier était équipé de deux modules UF d'une surface de 6,8 m². La recirculation dans cette boucle était assurée par une pompe centrifuge type HYGIA S 111 2a (Hilge, Allemagne) dont la capacité était de 75 m³/h sous 0,2 MPa et la vitesse de rotation de 1500 tours/min. Le deuxième étage était équipé de deux modules d'une surface membranaire de 1,6 m². La recirculation dans cette boucle était assurée par différents types de pompes: centrifuge (Hilge, France), volumétrique à lobes (Bran & Lubbe, Suède) et (Waukesha, USA) et péristaltique (Verder, France). Les membranes utilisées (Carbosep M1, SFEC, France) étaient à base d'oxyde de zirconium supporté par du carbone poreux. Leur seuil de coupure se situait entre 50 et 70 kDa. La température d'ultrafiltration était de 40°C. Trois vitesses de recirculation (1 m/s, 2 m/s et 3 m/s) ont été étudiées sur les produits frais ayant des teneurs en protéines entre 3% et 15%.

Les essais d'homogénéisation de lait (homogénéisateur Rannie, Danemark) étaient réalisés à des pressions variant entre 0 et 20 MPa, à la température de 65°C. Le refroidissement dynamique de la pâte de fromage était effectué à 8°C sur un échangeur tubulaire (diamètre intérieure du tube de 6 mm).

Les mesures de viscosité (Korolczuk et Mahaut, 1989), ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre Rheomat-30 (Contraves, Suisse) et d'un rhéomètre Carri-Med CS-50 (RHEO, GB).

Les déterminations analytiques: extrait sec, matière grasse et matière azotée totale ont été effectuées selon les méthodes standard (Serres et al., 1973).

Le lait de vache écrémé et standardisé à 7,5% de matière grasse (Bridel, France) ayant subi une pasteurisation (75°C - 15 s) était utilisé dans cette étude.

L'addition des protéines de lactosérum dans le lait écrémé provenait de poudre de concentré de lactosérum obtenu par ultrafiltration (Triballat, France) avec un rapport protéines/matière sèche de 75%. Le concentré de protéines de lactosérum était ajouté au lait pour augmenter le rapport protéines solubles/matières azotées totales de 19,6% à 25,6%, 32,9% et 41,4%. Les laits écrémés enrichis en protéines solubles étaient traités thermiquement (Stoutz Actinator, Actini, France) à 72°C - 15 s ou 92°C - 15 s ou 60 s. Le lait écrémé et le lait enrichi en matière grasse étaient chauffés à 95°C - 60 s.

Après refroidissement à 22°C, ces différents types de lait étaient ensemencés avec 0,5% de ferments lactiques mésophiles (MA 100 et MD 089 - Eurozyme, France) et 1,5 ml de présure de veau (Granday, France) contenant 0,5 mg de chymosine/ml était ajouté pour 100 kg de lait. Après 15-16 h de fermentation, le pH était de 4,7. Ces différents lait coagulés étaient alors concentrés 5 fois sur la plate-forme d'ultrafiltration décrite précédemment. Les échantillons de fromages concentrés entre 2 et 5 fois étaient conditionnés en pot de 250 g et refroidis en chambre à 2°C pendant une nuit, ou refroidis à 8°C sur échangeur tubulaire puis conditionnés en pot de 250 g et refroidis à 2°C.

La viscosité apparente de ces différents fromages frais était étudiée et comparée à celle des fromages frais du commerce: "Silhouette" (Yoplait, France) et fromage à la "Pie" (Triballat, France) obtenus selon la technologie traditionnelle.

RESULTATS et DISCUSSION

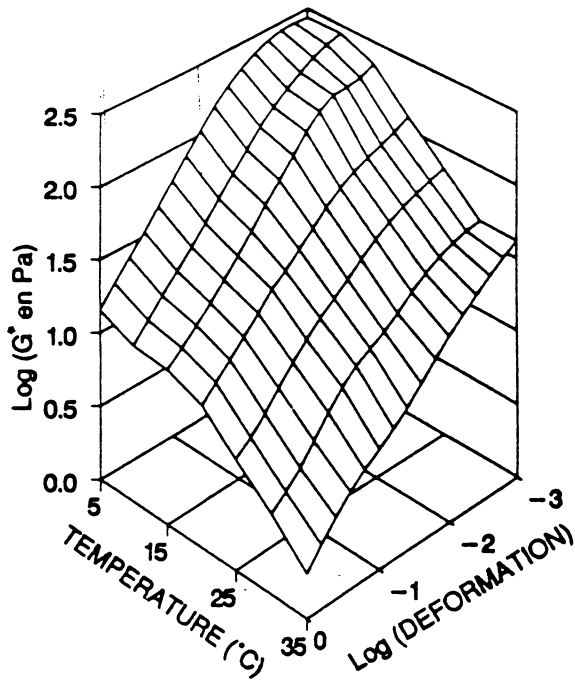


Fig. 1: Logarithme du module complexe (G^*) d'un fromage frais maigre (Silhouette) en fonction de la température et du logarithme de la déformation. Fréquence = 0,5 Hz.

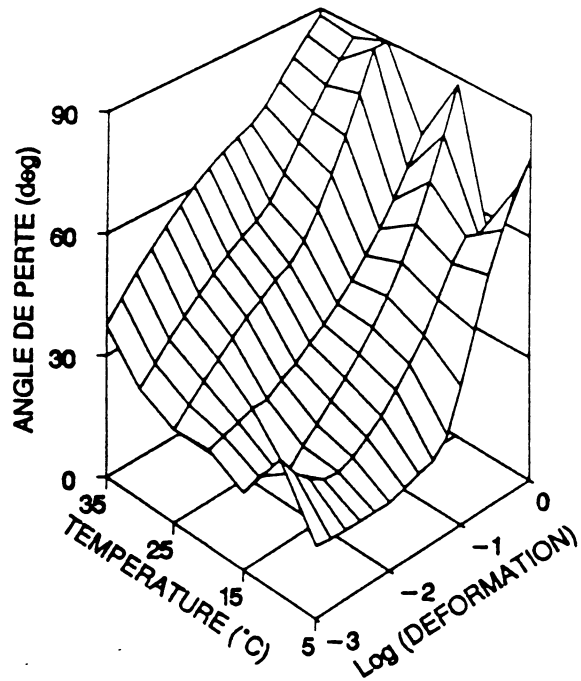


Fig. 2: Angle de perte d'un fromage frais maigre (Silhouette) en fonction de la température et du logarithme de la déformation. Fréquence = 0,5 Hz.

Le module complexe des fromages frais diminue avec l'augmentation de la déformation et de la température (Fig. 1), contrairement à l'angle de perte (Fig. 2) qui s'élève avec l'augmentation de la déformation et de la température: ceci traduit une perte d'élasticité du fromage et un comportement de plus en plus visqueux. Lorsque la température s'élève, le nombre de liaisons hydrophobes augmente à l'intérieure des particules de caséine provoquant ainsi une diminution du volume des particules avec une exudation du sérum vers la phase solvante (Walstra, 1990), entraînant la diminution du module et l'augmentation de l'angle de perte.

Les fromages frais ont un comportement rhéofluidifiant, puisque la viscosité diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Elle diminue aussi avec le temps de cisaillement (Fig. 3). En échelle logarithmique la relation entre la viscosité apparente (μ en mPa.s), la vitesse de cisaillement (D en 1/s) et le temps (t en s) devient quasiment linéaire:

$$\text{Log}(\mu) = 4,32 - 0,57 \cdot \text{log}(D) - 0,053 \cdot \text{log}(t) - 0,017 \cdot \text{log}(D) \cdot \text{log}(t) \quad (1)$$

Pour une vitesse de cisaillement donnée la viscosité apparente de fromages est une fonction de la température absolue (T en °K) et du temps de cisaillement (Fig. 4):

$$\text{Log}(\mu) = -2,428 - 0,053 \cdot \text{log}(t) + 13380/R \cdot T \quad (2)$$

ou $R = 8.314 \text{ J/mol}$.

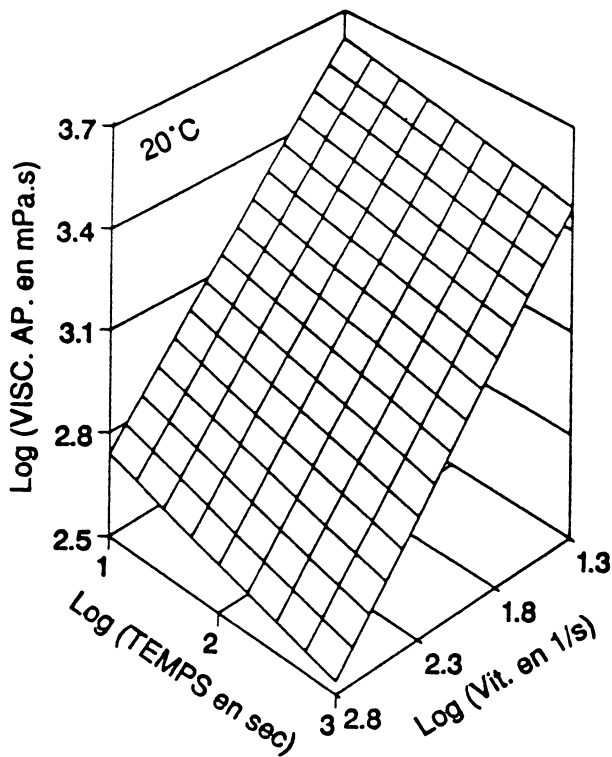


Fig. 3: Logarithme de la viscosité apparente d'un fromage frais maigre (Silhouette) en fonction du logarithme de la vitesse de cisaillement et du logarithme du temps de cisaillement. Temp.=20°C.

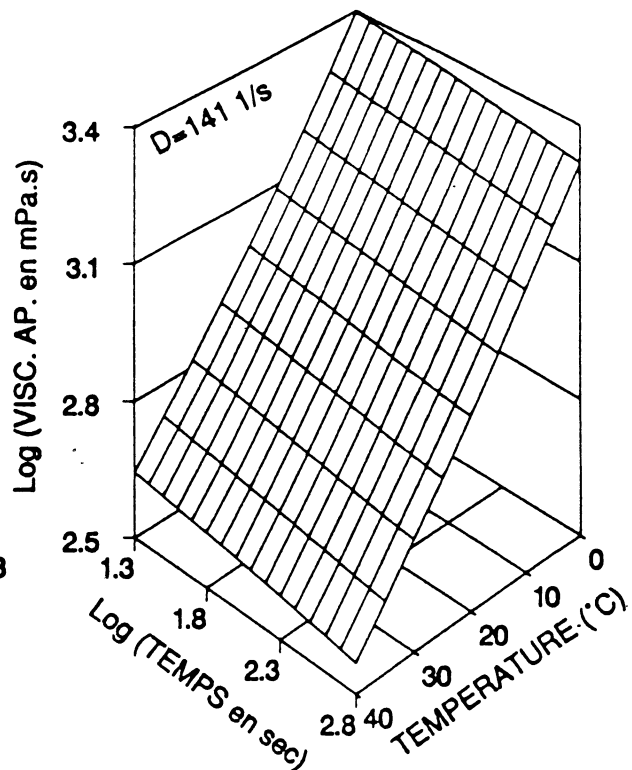


Fig. 4: Logarithme de la viscosité apparente d'un fromage frais maigre (Silhouette) en fonction du logarithme du temps de cisaillement et de la température. Vitesse de cisaillement = 141 1/s.

Le même type de comportement de fromages frais a été observé par Corrieu et al. (1982) pour la vitesse de cisaillement entre 4 et 60 1/s et par Mahaut et al. (1982) pour 80 et 1300 1/s.

La viscosité apparente des fromages frais ultrafiltrés était inférieure à celle des fromages traditionnels (Fig. 5). Elle était de 73% et de 95% plus faible pour les fromages obtenus respectivement avec une pompe volumétrique à lobe et une pompe centrifuge ou péristaltique. Cette baisse de viscosité peut être compensée par une augmentation de la teneur en protéines de 53% et 91% respectivement pour la pompe volumétrique et centrifuge ou péristaltique (Fig. 5).

L'augmentation de la vitesse de recirculation de 1 à 2 et 3 m/s provoque une baisse de la viscosité de 16% et 33% respectivement (Fig. 6). Pour compenser cette perte de viscosité il faudrait augmenter la teneur en protéines de 10 ou 28%.

La diminution de la viscosité sous l'effet des traitements mécaniques est le résultat d'une déstructuration du produit due à une rupture progressive des agrégats protéiques diminuant ainsi la fraction volumique apparente de ces agrégats par libération du sérum immobilisé à l'intérieur des particules (Cheftel et al., 1985). L'augmentation de la vitesse de recirculation, l'utilisation de pompes péristaltique et centrifuge provoque une déstructuration semi-irréversible du fromage. Des résultats similaires étaient obtenus par Fokeev (1973) sur du fromage traditionnel. Bogdanovskii et al. (1985) obtenaient des fromages plus fermes avec une pompe à piston pour la fabrication du Tvarog.

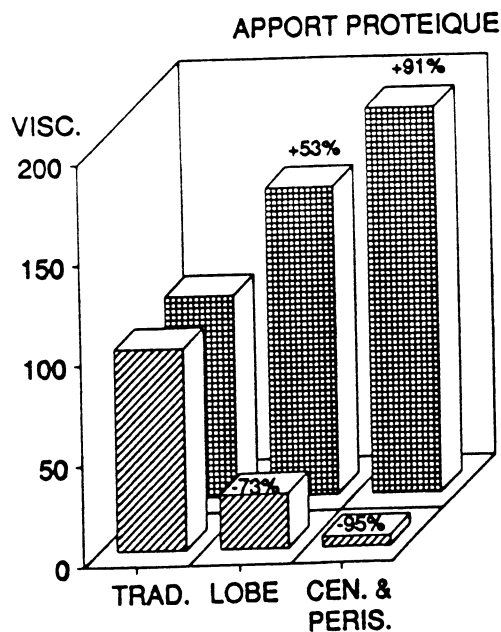


Fig. 5: Relation entre la viscosité relative et l'apport protéique au cours de fabrication de fromages frais par ultrafiltration à l'aide d'une pompe volumétrique à lobe ou des pompes centrifuge ou péristaltique. La viscosité et l'apport protéique pour des fromages traditionnels (Silhouette) ont été pris pour 100%.

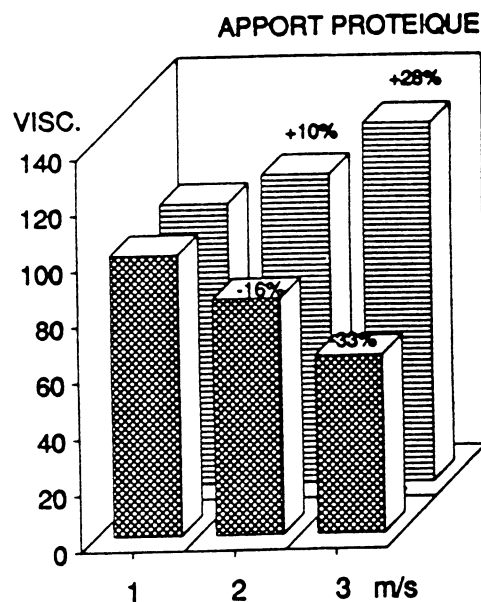


Fig. 6: Relation entre la viscosité relative et l'apport protéique au cours de fabrication des fromages frais par ultrafiltration à l'aide d'une pompe volumétrique à lobe avec trois vitesses de recirculation: 1, 2 et 3 m/s. La viscosité et l'apport protéique pour la vitesse de recirculation d'un m/s a été pris pour 100%.

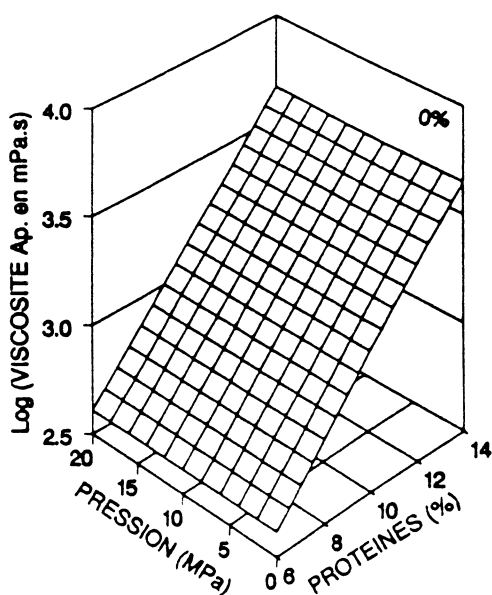


Fig. 7: Logarithme de la viscosité apparente des fromages frais UF maigres en fonction de la teneur en protéines et de la pression d'homogénéisation du lait écrémé.

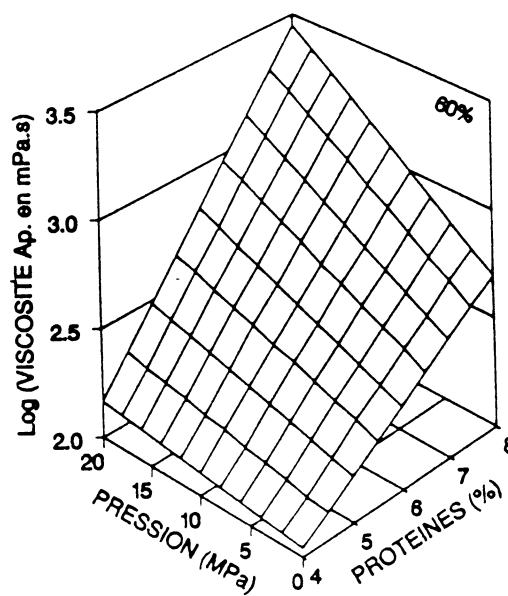


Fig. 8: Logarithme de la viscosité apparente des fromages frais UF contenant 60% de gras/sec en fonction de la teneur en protéines et de la pression d'homogénéisation du lait gras.

L'homogénéisation du lait écrémé n'a pas d'effet sur la consistance des fromages frais maigres (Fig. 7). Le logarithme de la viscosité apparente de fromages était une fonction linéaire de la teneur en protéines (TP en %) :

$$\text{Log}(\mu) = 2,61 + 0,13 \cdot \text{TP} \quad (3)$$

Par contre, l'homogénéisation du lait gras (Fig. 8) entraîne une viscosité apparente 5 fois plus élevée du fromage ayant une teneur en matière grasse de 60%. La relation entre le logarithme de la viscosité apparente (μ), de la teneur en protéines (TP) et de la pression d'homogénéisation (PH en MPa) était la suivante :

$$\text{Log}(\mu) = 1,38 + 0,16 \cdot \text{TP} - 0,025 \cdot \text{PH} + 0,0078 \cdot \text{TP} \cdot \text{PH} \quad (4)$$

Sous l'effet de l'homogénéisation (Walstra, 1974), les globules gras sont disloqués en petits globules dont le diamètre est inférieur à 1 μm . Ces nouvelles surfaces créées (4 à 10 fois plus grandes) selon Brunner (1974) et Walstra (1980) s'entourent d'une nouvelle membrane de micelles de caséines (95%) et de protéines solubles qui interagissent avec les micelles du gel en formant une structure continue, contrairement aux globules gras naturels qui sont exclus de la matrice du gel (Van Vliet & Kikkert, 1982).

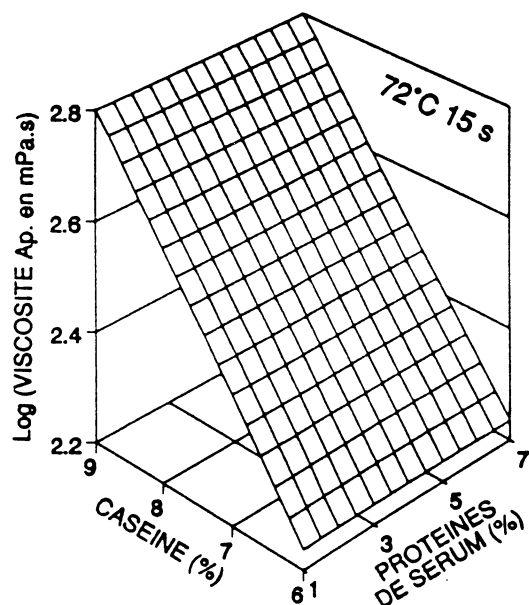


Fig. 9: Logarithme de la viscosité apparente des fromages frais UF en fonction des teneurs en caséine et protéines du lactosérum. Le mélange lait/protéines de lactosérum a été chauffé à 72°C 15s. La viscosité a été mesurée à 40°C et la vitesse de cisaillement de 144 1/s.

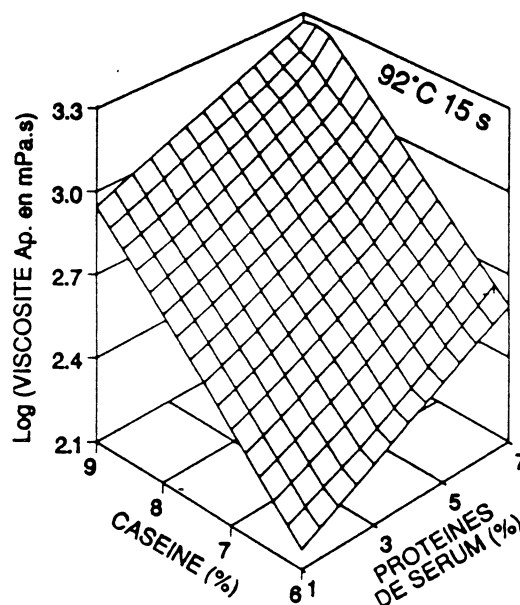


Fig. 10: Logarithme de la viscosité apparente des fromages frais UF en fonction des teneurs en caséine et protéines du lactosérum. Le mélange lait/protéines de lactosérum a été chauffé à 92°C 15s. La viscosité a été mesurée à 40°C et à la vitesse de cisaillement de 144 1/s.

Pour un traitement thermique de 72°C - 15 s (Fig. 9), l'augmentation de la teneur en protéines du lactosérum ne change pas la viscosité apparente du fromage. Il existe une relation entre le logarithme de la viscosité apparente (μ) et la teneur en caséine (CAS en %) :

$$\text{Log}(\mu) = 1,1 + 0,19 \cdot \text{CAS} \quad (5)$$

Pour un traitement thermique plus élevé, 92°C - 15 s ou 60 s (Fig. 10 et 11), la viscosité du fromage augmentait avec l'élévation de la teneur en caséine et en protéines dénaturées du lactosérum (PLD en %) :

$$\text{Log}(\mu) = 0,57 + 0,26 \cdot \text{CAS} + 0,14 \cdot \text{PLD} \quad (6)$$

Le coefficient liée à la caséine était 37% plus élevé pour les fromages obtenus à partir de lait chauffé à 92°C par rapport à 72°C. Les protéines du lactosérum dénaturées apportaient 55% de la consistance par rapport à celle donnée par la caséine. Les coefficients 1,1 (72°C) et 0,57 (92°C) représentent probablement l'effet des traitements technologiques et mécaniques pendant l'ultrafiltration du caillé (Mahaut, 1990).

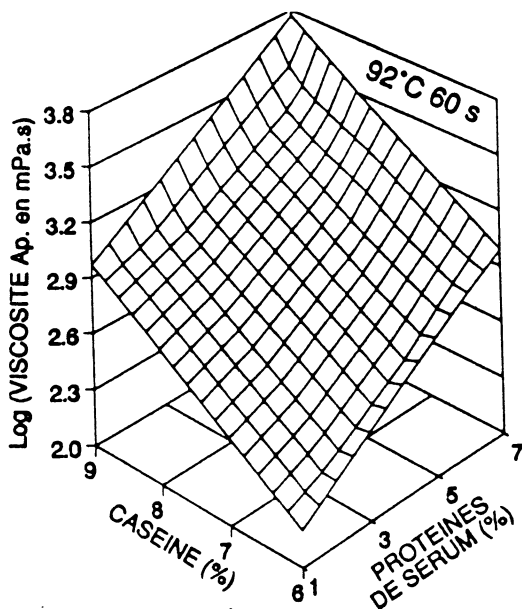


Fig. 11: Logarithme de la viscosité apparente des fromages frais UF en fonction des teneurs en caséine et protéines du lactosérum. Le mélange lait/protéines de lactosérum a été chauffé à 92°C 60s. La viscosité a été mesurée à 40°C et à la vitesse de cisaillement de 144 1/s.

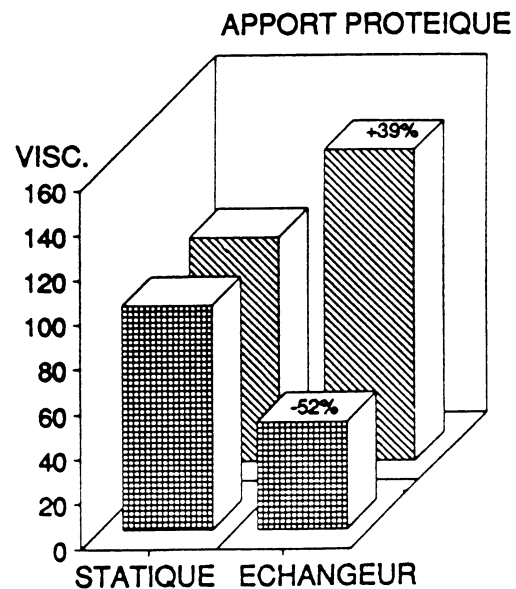


Fig. 12: Relation entre la viscosité relative et l'apport protéique en cours de refroidissement des fromages frais UF. La viscosité et l'apport protéique pour le refroidissement en statique a été pris pour 100%.

Le mode de refroidissement de la pâte de fromage conditionne la texture finale du produit (Fig. 7). Le refroidissement dynamique sur échangeur tubulaire diminue de 52% la viscosité apparente du fromage frais par rapport à celle des fromages ayant subi un refroidissement statique en chambre froide. Pour compenser cette différence il faut augmenter la teneur en protéines de 39%. Lors du refroidissement statique, une réorganisation de la structure s'établit par le renforcement des liaisons ioniques et hydrogènes (Cheftel et al., 1985). Par contre, en refroidissement dynamique dans l'échangeur, la pâte est soumise à des forces de cisaillement, qui conduisent à la dissociation des agrégats protéiques.

CONCLUSION

Les résultats de nos travaux montrent que les différents traitements mécaniques ont une grande importance sur les propriétés rhéologiques des fromages frais. La technologie de fabrication des fromages frais par la technique d'ultrafiltration de lait coagulé passe par l'optimisation des caractéristiques hydro-dynamiques de l'appareil d'ultrafiltration:

- pompes volumétriques
- d'écoulement du produit de l'ordre de 0,5 m/s dans les conduites et 1 à 2 m/s sur les membranes
- volume mort de l'appareil réduit afin de limiter le temps de cisaillement
- refroidissement statique de la pâte de fromage

Cette nouvelle technologie passe également par l'optimisation des paramètres technologiques tel que le traitement d'homogénéisation et les traitements thermiques du lait et du fromage.

REFERENCES

- Aylar, K.R., Wallace, G.M. (1970). XVIII Int. Dairy Congr. 1 F 49
- Bogdanovskii, V.B., Fridenberg, G.V., Gorbato, A.V., Karslyants, A.P., Zimin, A.F. & Kosoi, V.D. (1985). *Molochnaya Promyslennost* (5) 25-27
- Brulé, G., Maubois, J.L. & Fauquant, J. (1974). *Le Lait* 54, 600-615
- Brunner, J.R. (1974). Physical equilibria in milk. The lipid phase. In: *Fundamentals of dairy chemistry*. B.H. Webb, A.H. Johnson and J.A. Alfort, Ed. AVI, Westport, CT, p. 474.
- Cheftel, J.C., Cuq, J.L., Lorient, D. (1985). *Protéines alimentaires, propriétés fonctionnelles, valeurs nutritionnelles, modifications chimiques*. Technique et Documentation, Lavoisier, Paris.
- Corrieu, G., Lalande, M., Fissette A. (1982). *Science des Alim.* 2, 41
- Davis, J.G. (1965). *Cheese*, Vol. 1, Basic Technology. J. & A. Churchill Ltd. London p. 281 (1985)
- Fokeev, V.S. (1973). *Molochnaya Promyslennost* 7 25-26
- Glaser, J., Carroad, P.A. & Dunkley, W.L. (1979). *J. Dairy Sci.* 62 1058
- Green, M.L., Turvey, A. & Hobbs, D.G. (1981). *J. Dairy Res.* 48 343
- Korolczuk, J. & Mahaut, M. (1989). *J. Texture Studies* 20, 169
- Korolczuk, J. & Mahaut, M. (1991). *Milchwissenschaft* 46 153
- Mahaut, M. (1990). Thèse de doctorat. ENSA Rennes
- Mahaut, M., Maubois, J.L., Zink, A., Pannetier, R. & Veyre, R. (1982). *Technique Laitière* (961), 9
- Maubois, J.L., Mocquot, G. & Vassal, L. (1969). Procédé de traitement du lait et de sous-produit laitiers. Brevet Français No. 2 052 121
- Roefs, P.F.M. (1986). PhD Thesis of Agric. University, Wageningen
- Serres, L., Amargilio, S. & Petransxiene, D. (1973): Contrôle de la qualité des produits laitiers. In: *Analyse physique et chimique*. Tome 1. Edition du Ministère de l'Agriculture. Direction des Services Vétérinaires p VII/1-VII/7
- Stenne, P. (1973). Procédé de fabrication d'aliments protéiques, notamment de fromages. Brevet Français N° 2 232 999
- Van Vliet, T. & Kikkert, D.A. (1982). *Neth. Milk Dairy J.* 36 261
- Walstra, P. (1980). *Neth Milk Dairy J.* 34 131
- Walstra, P. & Van Vliet, T. (1986). *Neth. Milk Dairy J.* 40 241

COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DE SUSPENSIONS ALIMENTAIRES : MISE EN EVIDENCE D'UN PSEUDO-SEUIL

A. GIBOREAU, G. CUVELIER, B. LAUNAY, T. KONE

Laboratoire de Biophysique ENSIA
1, Av. des Olympiades 91305 MASSY Cédex

RESUME

L'étude porte sur des empois d'amidon de maïs (extrudés et modifiés chimiquement) et une purée de tomates. Leurs propriétés rhéologiques sont étudiées à 60°C après un précisaillement.

Les propriétés d'écoulement sont mesurées à l'aide de viscosimètres à contrainte imposée ou à vitesse imposée. Des mesures de fluage permettent de compléter les courbes dans le domaine des basses vitesses de cisaillement jusqu'à 10^{-6} s^{-1} . Les courbes d'écoulement obtenues sur 6 à 9 décades mettent en évidence l'existence d'un domaine de vitesses de cisaillement d'une étendue de 2 à 4 décades où la contrainte varie peu. On peut considérer qu'il existe un seuil d'écoulement dans la fenêtre temporelle correspondante mais, aux temps plus longs, on retrouve dans certains cas un comportement de type visqueux : c'est pourquoi nous qualifions la contrainte correspondante de pseudo-seuil.

Les propriétés viscoélastiques sont étudiées en régime harmonique. Aux déformations appliquées (de l'ordre de 1 %), les contraintes sont inférieures au pseudo-seuil d'écoulement et se situent dans le domaine viscoélastique linéaire. Les spectres mécaniques des suspensions présentent un caractère élastique dominant sur toute la gamme de fréquences explorée (10^{-1} - 10^{+2} s^{-1}).

INTRODUCTION et OBJECTIFS

Le seuil d'écoulement est le plus souvent défini comme la contrainte nécessaire à l'écoulement d'un produit, ce qui correspond à la contrainte critique au dessus de laquelle un écoulement est observé. Cette conception lie fortement la détermination du seuil aux conditions expérimentales. Certains auteurs (Barnes & Walter, 1985) considèrent en effet que si un matériau s'écoule à haute vitesse, il s'écoule aussi aux plus basses. L'échelle de temps d'observation est un paramètre primordial dont dépend fortement la valeur de seuil mesuré (Cheng, 1986; Astarita, 1990). Si la question de l'existence même du seuil reste posée (Barnes & Walter, 1985), il faudra retenir au plan pratique une échelle de temps d'observation pertinente

par rapport au problème envisagé : agitation, écoulement dans une canalisation, stabilité d'un milieu au repos au niveau macroscopique.

Les méthodes les plus courantes d'estimation du seuil sont basées :

- soit sur la détermination expérimentale de la contrainte la plus faible à partir de laquelle on observe un écoulement avec un rhéomètre à contrainte imposée ou de la première contrainte mesurée pour la vitesse de cisaillement la plus faible imposée. Les valeurs mesurées sont directement dépendantes de la sensibilité de l'appareil.

- soit par extrapolation à l'aide d'un modèle qui ajuste l'ensemble de la courbe d'écoulement. Un premier modèle est celui de BINGHAM qui considère un comportement newtonien une fois le seuil dépassé, mais rares sont les produits qui ont un tel comportement (Halmos & Tiu, 1981). Deux modèles semblent mieux adaptés : HERSCHEL-BULKLEY et CASSON pour lesquels la variation de la contrainte après le seuil est une fonction de type équation en puissance de la vitesse. De nombreux auteurs les utilisent (Barbosa et al. 1983; Offoli et al. 1987; Parades et al. 1989) mais l'application de ces modèles empiriques reste limitée et d'autre part la qualité des ajustement est à estimer avec précaution.

D'un point de vue général, il reste important de pouvoir évaluer la réalité de l'existence d'un seuil d'écoulement et de l'estimer quantitativement. Pour cela, il est nécessaire d'accéder aux propriétés d'écoulement sur un domaine de cisaillement le plus étendu possible vers les basses vitesses.

Nous nous proposons d'approcher le comportement de différentes suspensions à partir de mesures des propriétés d'écoulement autour du seuil supposé et à partir des essais de fluage réalisés à différents niveaux de contrainte. Ces mesures sont menées jusqu'à ce que le régime d'écoulement permanent soit atteint ; elles permettent de compléter les courbes d'écoulement aux très faibles vitesses de cisaillement.

Par ailleurs, des mesures en régime harmonique renseignent sur les propriétés viscoélastiques dans le domaine linéaire.

MATERIELS ET METHODES

Produits

a) Un amidon de maïs cireux modifié chimiquement par réticulation (COLFLO, NATIONAL STARCH). Une suspension à 6% été préparée par chauffage jusqu'à 97°C sous agitation dans un réacteur double-enveloppe (Giboreau, à paraître).

b) Un amidon de maïs standard (ROQUETTE FRERES) traité par extrusion dans différentes conditions (Koné, 1984). Les empois à 4% ont été préparés classiquement au viscoamylographe BRABENDER.

c) Une sauce tomate (sauce aux tomates fraîches, MAGGI) appertisée. Elle a été chauffée à 60°C dans un bain-marie avant la mesure.

Les trois produits ont été caractérisés à 60°C.

Rhéomètres

CARRIMED CS100

Employé pour les mesures en écoulement et en fluage pour l'amidon réticulé et la sauce tomate, il s'agit d'un viscosimètre à contrainte pilotée, utilisé ici avec une géométrie cône-plateau (4°, 6cm), équipé d'un couvercle "piège à solvant" maintenant une atmosphère saturée en eau.

Les tests d'écoulement se déroulent par augmentation logarithmique de la contrainte entre 0.05 Pa et la contrainte maximum (200 intervalles, 10 mn).

Les tests de fluage sont mis en œuvre afin d'étudier les propriétés des suspensions sous faible contrainte. La déformation est enregistrée au cours du temps jusqu'à observation du régime d'écoulement permanent.

RHEOMAT 30

Employé pour les empois d'amidons extrudés, il s'agit d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux (corps MSA, $r_1/r_2 = 0,92$) à vitesse imposée. Les mesures d'écoulement sont réalisées en augmentant la vitesse par paliers, la lecture de la contrainte se faisant à l'équilibre.

RHEOMETRICS RFR7800

Ce rhéomètre, équipé en géométrie COUETTE ($r_1/r_2 = 0,92$) à vitesse imposée, est utilisé pour la mesure des propriétés d'écoulement des empois d'amidons extrudés. A chaque vitesse, la contrainte mesurée est la moyenne des résultats à l'équilibre sur deux mesures dans les deux sens de rotation.

Il est employé également pour les mesures en régime harmonique conduites pour l'amidon réticulé et la sauce tomate. Un balayage en déformation permet de connaître le domaine viscoélastique linéaire. Les spectres mécaniques (G' , G'' et $|\eta^*|$ en fonction de ω) sont ensuite enregistrés dans ce domaine entre 10^{-1} et 10^{+2} rad.s⁻¹.

RESULTATS ET DISCUSSION

Propriétés d'écoulement

Les courbes d'écoulement sont recherchées sur la plus grande gamme de vitesses possible. Pour l'amidon réticulé et la sauce tomate, elles sont construites en rassemblant les résultats obtenus au CARRIMED en mode écoulement et en mode fluage jusqu'au régime d'écoulement permanent. Les comportements de ces produits sont ainsi décrits sur 9 décades de vitesse de cisaillement. Pour les empois d'amidons extrudés, elles sont obtenues en rassemblant les mesures au RHEOMAT et au RHEOMETRICS et décrivent le comportement sur 6 décades.

a) Amidon réticulé

La représentation en échelles logarithmiques des variations de la contrainte (σ) en fonction de la vitesse ($\dot{\gamma}$) met en évidence l'existence d'un plateau qui s'étend sur environ 5 décades en vitesse (Fig. 1). La valeur de la contrainte correspondante, environ 10 Pa, correspond à une valeur de cisaillement qui aurait été classiquement estimée par extrapolation à partir d'une représentation en échelles normales. Toutefois, à des contraintes de cisaillement plus faibles on observe à nouveau un comportement d'écoulement newtonien comme le montre également la représentation de la viscosité apparente ($\eta_{ap} = \sigma / \dot{\gamma}$). Ceci nous conduit à qualifier de "pseudo-seuil" la contrainte correspondant à ce plateau.

L'écoulement newtonien observé pour des contraintes inférieures au pseudo-seuil pourrait s'expliquer par de lents réarrangements sous contrainte de la structure organisée formée par les agrégats d'éléments de grains gonflés en suspension. Quand la contrainte atteint une valeur critique, une destructuration brutale du système se produit entraînant des variations de vitesses très importantes pour de très faibles variations de la contrainte. Il semble que dans cette zone de "pseudo-seuil" les phénomènes régissant le déplacement des particules ou des agrégats soient chaotiques (Giboreau et al., à paraître).

A des vitesses plus élevées (supérieures à 10 s^{-1}), on retrouve un comportement rhéofluidifiant et la tendance vers un plateau newtonien η_{∞} , classique pour des suspensions.

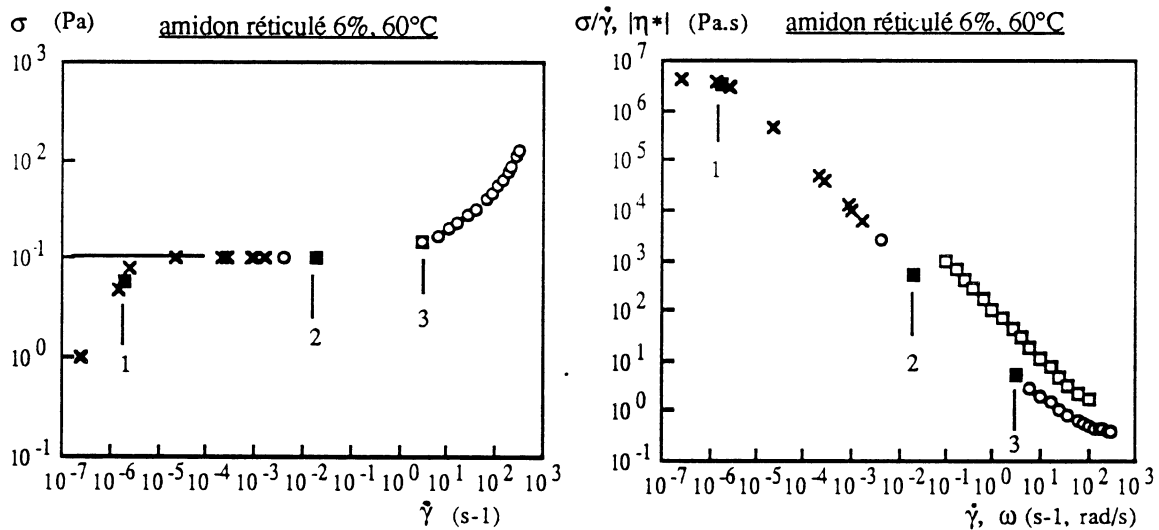


Figure 1. Courbes d'écoulement pour l'amidon réticulé : contrainte (σ) et viscosité apparente ($\eta = \sigma / \dot{\gamma}$) en fonction de la vitesse ($\dot{\gamma}$) et viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de la pulsation ω . (o tests d'écoulement, x : tests de fluage, \square : $|\eta^*|$).

La Fig. 2 détaille les courbes de fluage correspondant aux points 1, 2 et 3 de la Fig.1. La première (6 Pa) met bien en évidence l'élasticité instantanée du milieu. Nous avons estimé que le régime d'écoulement permanent était atteint après environ 900s : on observe moins de 2% de différence entre la pente mesurée sur la partie linéaire de la courbe pour 900s de test ou 1800s. Le deuxième exemple (10 Pa) se situe dans la zone de pseudo-seuil. Le régime d'écoulement

permanent est atteint plus vite : 45s sont suffisantes (moins de 2% de variation sur la pente entre 45 et 60s). Dans le troisième cas, l'écoulement permanent est atteint quasi-instantanément (Fig.2): le caractère visqueux du produit est largement dominant. Les mesures de fluage réalisées donnent accès à des points de la courbe d'écoulement aussi bien dans le domaine du plateau de pseudo-seuil que dans la zone d'écoulement newtonien et montrent bien l'existence du changement de régime d'écoulement.

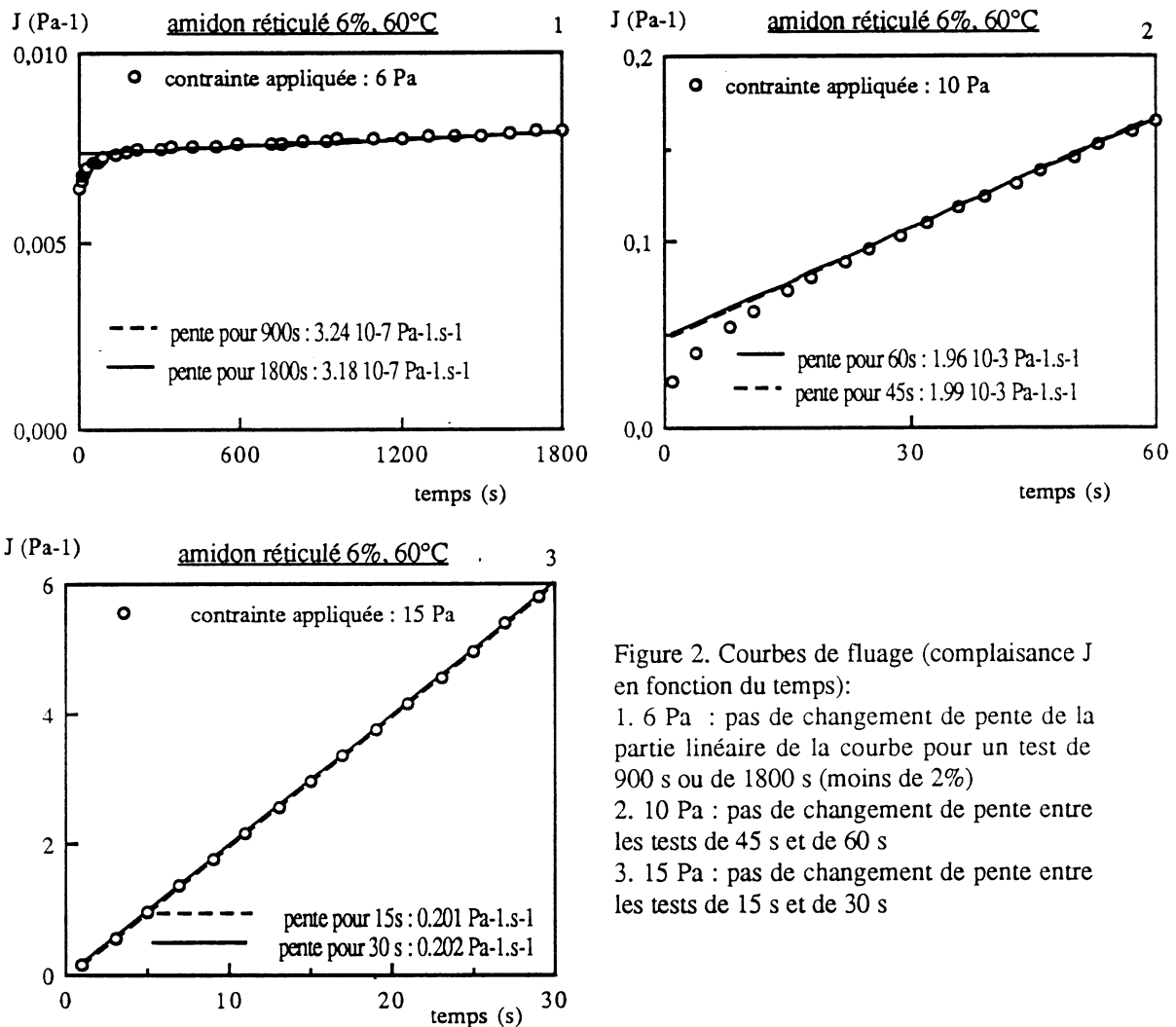


Figure 2. Courbes de fluage (compliance J en fonction du temps):
 1. 6 Pa : pas de changement de pente de la partie linéaire de la courbe pour un test de 900 s ou de 1800 s (moins de 2%)
 2. 10 Pa : pas de changement de pente entre les tests de 45 s et de 60 s
 3. 15 Pa : pas de changement de pente entre les tests de 15 s et de 30 s

b) Amidons extrudés

D'autres travaux réalisés au laboratoire sur des empois d'amidons natifs et extrudés avaient déjà permis de mettre en évidence ce type de comportement (Koné, 1984). La Fig.3 reprend un exemple de courbe d'écoulement obtenue à partir d'amidon extrudé. Bien que le principe et les conditions de la mesure soient différents (géométrie, grandeur imposée, protocole de mesure), l'existence d'une zone critique de contrainte correspondant au pseudo-seuil apparaît également, ainsi qu'un écoulement newtonien aux basses vitesses. Des mesures

expérimentales de la viscosité newtonienne η_0 ont ainsi été obtenues pour différents échantillons d'amidons extrudés dans diverses conditions : on observe alors (Koné, 1984; Launay & Koné, 1984) qu'il existe une relation linéaire entre η_0 et la viscosité intrinsèque $[\eta_0]$ de ces échantillons en milieu potasse (Fig.4). Cette relation entre deux paramètres indépendants, confirme l'hypothèse que l'existence d'un écoulement newtonien en-deçà du pseudo-seuil correspondrait bien à une réalité physique.

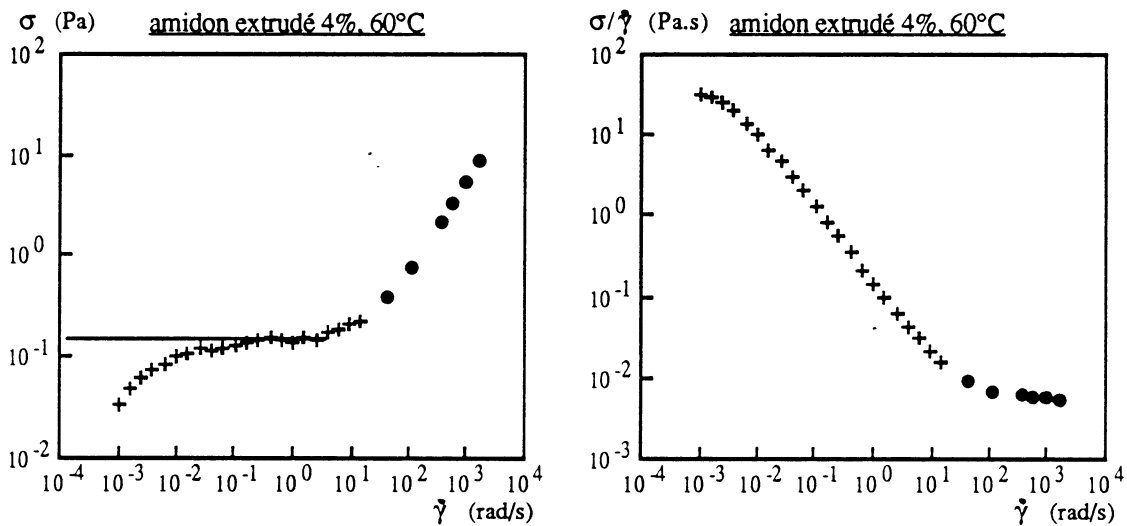


Figure 3. Courbes d'écoulement pour un amidon extrudé : contrainte (σ) et viscosité apparente ($\eta = \sigma/\dot{\gamma}$) en fonction de la vitesse ($\dot{\gamma}$) (+ RHEOMETRICS, • : RHEOMAT).

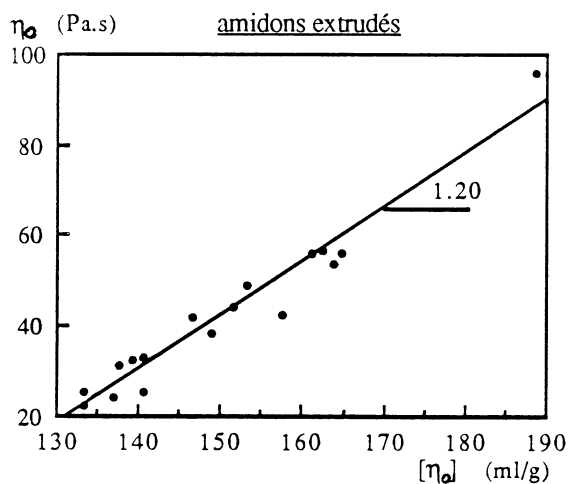


Figure 4. relation entre la viscosité intrinsèque $[\eta_0]$ et la viscosité newtonienne η_0 pour divers amidons extrudés (concentration 4%, 60°C), d'après Kone, 1984.

c) Sauce tomate

La courbe d'écoulement obtenue pour la sauce tomate s'étend sur 9 décades (Fig.5). Les mesures de fluage donnent accès à des vitesses de cisaillement situées dans une très large zone plateau. En dehors de ce plateau, elles permettent également d'atteindre des vitesses plus

élevées, qui sont en accord avec les mesures réalisées en mode écoulement. L'existence d'une contrainte critique est donc clairement mise en évidence pour cette suspension également. Il est à noter qu'au voisinage de cette zone critique, une même valeur de contrainte imposée peut conduire à des vitesses d'écoulement permanent mesurées variant de plusieurs décades, ce qui confirme le comportement de type chaotique correspondant au changement brutal de la structure du système.

Nous n'avons pas observé ici de tendance vers un écoulement en-deçà du seuil de contrainte, ce qui n'exclut pas son existence au delà des temps caractéristiques les plus longs qu'il nous a été possible d'explorer.

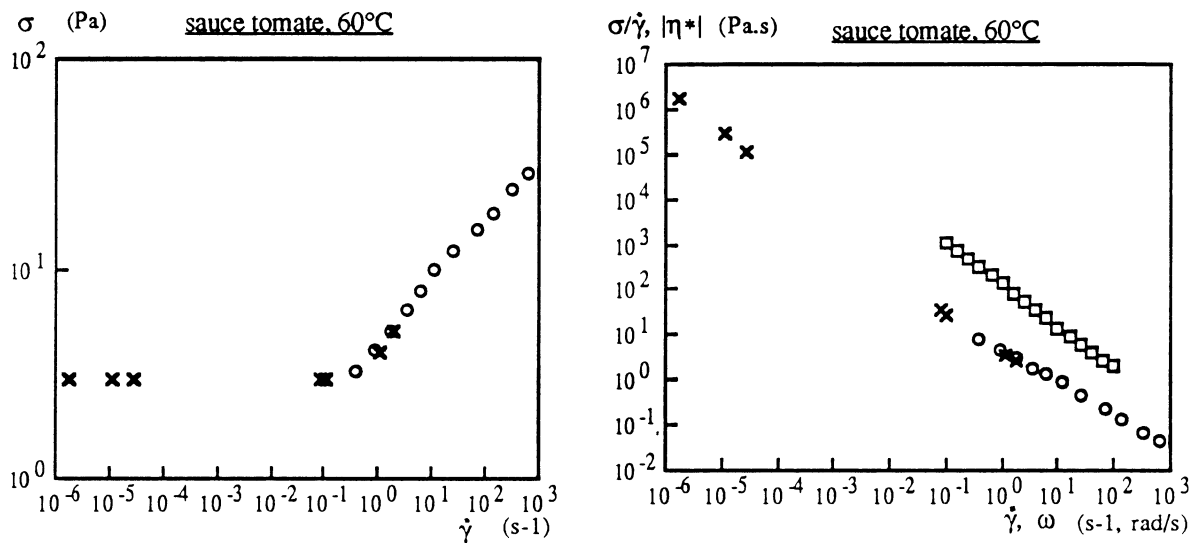


Figure 5. Courbes d'écoulement pour la sauce tomate : contrainte (σ) et viscosité apparente ($\eta = \sigma/\dot{\gamma}$) en fonction de la vitesse ($\dot{\gamma}$) et viscosité complexe $|\eta^*|$ en fonction de la pulsation ω (o : tests d'écoulement, x : tests de fluage, □ : $|\eta^*|$).

Propriétés dynamiques

Les mesures des propriétés viscoélastiques en régime harmonique nécessitent de situer le domaine où le comportement est linéaire (Fig.6).

Pour l'amidon modifié, celui-ci s'étend jusqu'à environ 4% de déformation. Pour la sauce tomate, le comportement est linéaire sur l'ensemble du domaine présenté, les variations de G'' étant certainement à attribuer à la très faible valeur de l'angle de perte (1 rad/s correspond au minimum de l'angle de perte sur le spectre, au milieu du plateau élastique, cf. Fig.7). Les valeurs de l'amplitude maximum de contrainte retenues (la déformation équivalente est portée sur la Fig.6) correspondent dans les deux cas à une contrainte inférieure au pseudo-seuil, respectivement 1 Pa et 0,75 Pa à comparer à 10 Pa et 3 Pa (Fig. 1 et 5).

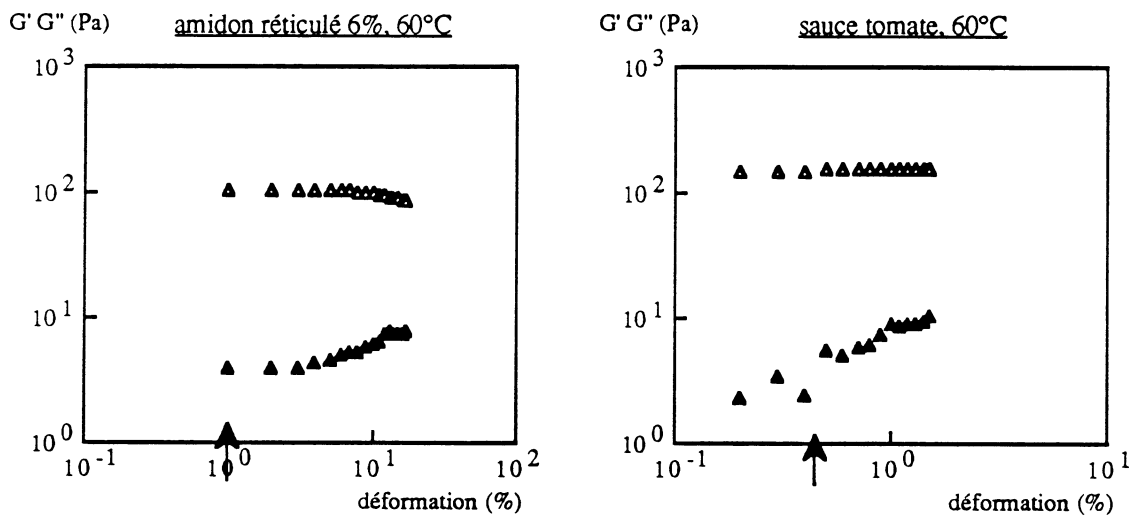


Figure 6. Recherche du domaine viscoélastique linéaire, à 1 rad/s. Les flèches indiquent la déformation retenue (1% pour l'amidon réticulé, 0.75 % pour la sauce tomate) (G' module conservatif (Δ), G'' module dissipatif (\bullet)).

Les spectres mécaniques sont donnés figure 7. Dans les deux cas, le caractère élastique est dominant sur le domaine de fréquences étudié, ce qui rapproche le comportement observé de celui d'un gel dans la fenêtre de temps d'observation correspondante. Toutefois, le module conservatif G' montre une légère dépendance en fréquence. L'observation faite par ailleurs pour l'amidon modifié d'un écoulement newtonien à basse contrainte implique nécessairement l'existence d'un module relaxé nul. L'obtention de spectres permettant d'observer une tendance plus accentuée vers ce type de comportement nécessiterait des résultats à des fréquences beaucoup plus basses que celles accessibles ici.

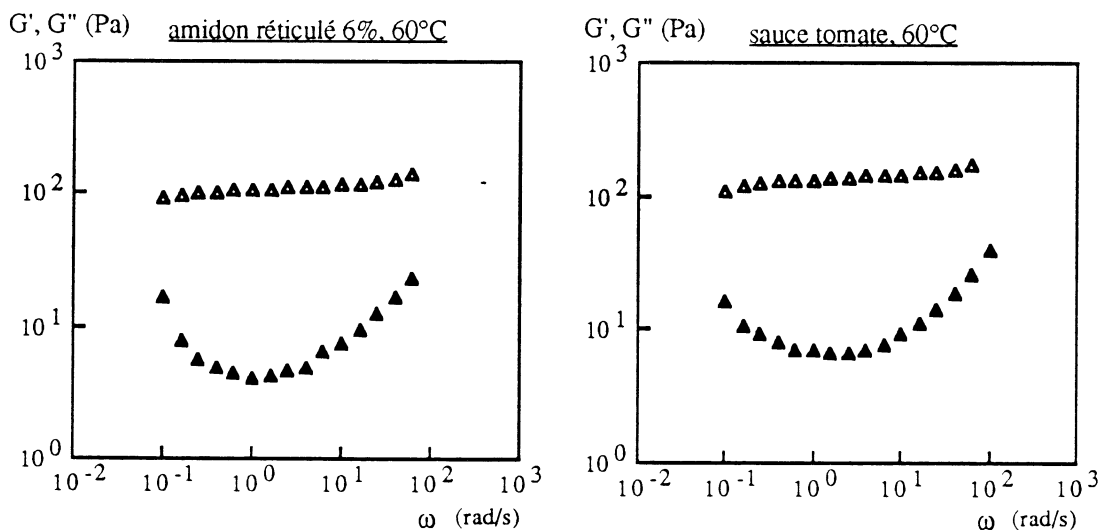


Figure 7. Spectres mécaniques de l'amidon réticulé et de la sauce tomate : module conservatif G' (Δ) et module dissipatif G'' (\bullet) en fonction de la pulsation ω .

On peut noter par ailleurs que la loi empirique de COX MERZ n'est pas vérifiée pour ces produits (Fig. 1 et 5) : un décalage important existe entre la viscosité apparente ($\eta = \sigma / \dot{\gamma}$) et la

viscosité complexe (G^*), ce qui milite en faveur de l'existence dans ces milieux dispersés d'une structure qui serait détruite par cisaillement permanent à haute vitesse.

CONCLUSION

Les trois types de suspensions étudiées présentent un comportement comparable caractérisé par l'existence d'une zone de contrainte critique pour laquelle on observe des variations très importantes de la vitesse de cisaillement, ce qui traduit une destructuration du système de nature catastrophique. Pour deux de ces suspensions un écoulement newtonien est observé aux temps les plus longs.

La zone de contrainte critique s'étend plus ou moins vers les basses vitesses de cisaillement dont la limite fixe l'échelle des temps expérimentaux correspondant à l'observation d'un comportement de type seuil.

De manière qualitative, on constate ici que plus les entités en suspension sont de taille importante plus le plateau est étendu vers les basses vitesses, cette limite n'étant pas atteinte dans le cas de la sauce tomate qui contient probablement les particules les plus grosses (débris cellulaires, fibres, ...).

Les comportements viscoélastiques observés pour des domaines de contrainte imposée inférieurs au plateau du "pseudo-seuil", confirment le comportement de type solide viscoélastique observé, comparable à celui d'un gel. Le domaine de fréquence exploré correspond à des temps d'observation relativement courts au regard de ceux où l'on observe un écoulement visqueux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BARBOSA CANOVAS G.V. & PELEG M. (1983), Flow parameters of selected commercial semi-liquid food products. *J. Text. Studies*, 14, 213-234.
- BARNES M.A. & WALTERS K. (1985), The yield stress myth ? *Rheol. Acta*, 24, 323-326.
- CHENG D.C.H. (1986), Yield stress : a time dependent property and how to measure it. *Rheol. Acta*, 25, 542-554.
- GIBOREAU A. (à paraître), De la texture des sauces et des soupes : approches rhéologique et sensorielle. Thèse de Doctorat, Universités Paris VII, Paris XI, ENSIA.
- GIBOREAU A., CUVELIER G. & LAUNAY B. (à paraître), Contrasted rheological behaviour of three biopolymer/water systems with particular emphasis on yield stress and viscoelastic properties.
- HALMOS A.L. & TIU C. (1981), Liquid foodstuffs exhibiting yield stress and shear degradability. *J. Text. Stud.*, 12, 39-46.
- KONE T. (1984), Contribution à l'étude de la cuisson-extrusion de l'amidon de maïs : caractérisation des extrudats, propriétés rhéologiques des empois. Thèse de Doctorat, Universités Paris VII, Paris XI, ENSIA.
- LAUNAY B. & KONE T. (1984), Twin-screw extrusion-cooking of corn starch : flow properties of starch pastes *in Thermal Processing and Quality of Foods*. ZENTHEN P., CHEFTEL J.C. (Eds. Elsevier Applied Science Pub., Amsterdam), 54-61.
- OFFOLI R.Y., MORGAN R.G. & STEFFE J.F. (1987), A generalized rheological model for inelastic fluid foods. *J. Text. Studies*, 18, 213-230.
- PARADES M.D.C., RAO M.A. & BOURNE M.C. (1989), Rheological characterization of salad dressings.2 : effects of storage. *J. Text. Studies*, 20, 235-250.

CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES PATES DE FARINE

M. BARRACO-SERRA, Ma. A. ADRIA-CASAS, E. TRILLAS-GAY,
C. VALERO-FERRANDO, L. GARCIA-SOTO, M. CARBONELL-VENTURA

Universitat Politècnica de Catalunya - Departament de Mecànica de Fluids
(Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona)
Avda. Diagonal, 647. BARCELONA - 08028

INTRODUCTION

Les comportements rhéologiques des différents types de farines dépendent de leurs caractéristiques mécaniques et de leur composition (amidon, protéines,...)

Les composants protéiniques sont principalement la glutenine et la gliadine, qui forment, "grosso modo", le gluten.

Des enzymes protéolytiques influent très notablement sur la condition élastique de la masse.

Le principal élément non protéique des farines est l'amidon, qui peut se gonfler avec de l'eau (effet de la gélification). Des enzymes diastatiques développent ces différents processus de gélification.

Du point de vue rhéologique, le comportement des pâtes de farine est le plus complexe de tous les systèmes connus (Reiner).

Il faut, donc, "faire des mesures empiriques en ne sachant pas quelle propriété on détermine" (Mueller).

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Les méthodes d'expérimentation peuvent être classées en deux grands groupes:

- méthodes "scientifiques"
- méthodes "empiriques"

Parmi les systèmes du premier groupe il faut mentionner les viscosimètres.

Nous avons utilisé un viscosimètre à cône-plateau avec une unité de contrôle de la vitesse de cisaillement, une unité de contrôle de la pression du cône sur le plateau, une unité de thermostatation et un enregistreur

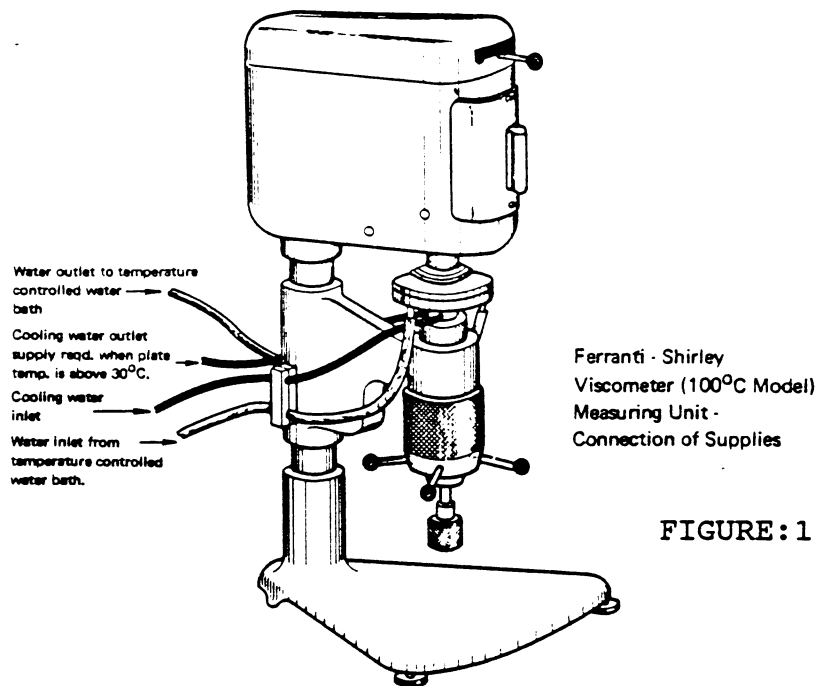


FIGURE:1. Viscosimètre à cône-plateau.

En ce qui concerne les méthodes "empiriques", la technique employée est centrée sur l'utilisation de:

- farinographes
- alvéographes
- amylographes

* Le farinographe consiste à une pétrisseuse avec deux palettes qui tournent, en sens opposés, à 62 et 93 t.p.m.

L'eau nécessaire, prédéterminée par une mesure préliminaire, est ajoutée à chaque farine moyennant une burette incorporée.

Le réservoir pour faire la masse est connecté à un système de thermostatisation (les déterminations sont faites à 30°C.).

Les palettes sont acouplées à un dynamomètre, qui à travers un système de leviers munis d'un amortisseur à huile, établit la communication avec un mécanisme du type balance lequel est connecté à l'enregistreur qui nous donne la courbe appelée farinogramme.

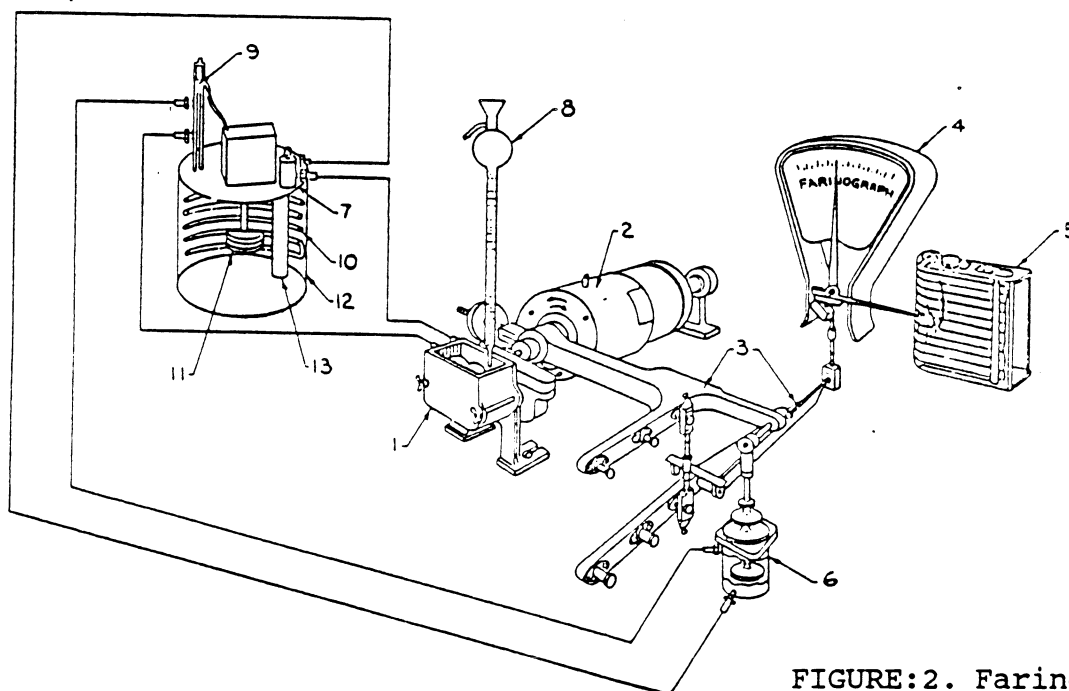


FIGURE:2. Farinographe

* L'alvéographe de Chopin contient une pétrisseuse dans laquelle est placée la farine.

La mesure de l'humidité est faite d'avance pour ajouter l'eau nécessaire pour faire la masse. (l'addition de l'eau est faite en 15 s. et la masse est élaborée pendant 1 min. et après 7 min. plus après avoir bouché la pétrisseuse.

On procède à l'extrusion de la masse, et à la formation de lamelles qui prennent la forme de disque.

Un système d'introduction d'air peut déformer biaxialement la lamelle, tout en créant une bulle qui s'agrandit jusqu'à sa rupture.

L'enregistreur nous donne la variation de pression et l'extensibilité.

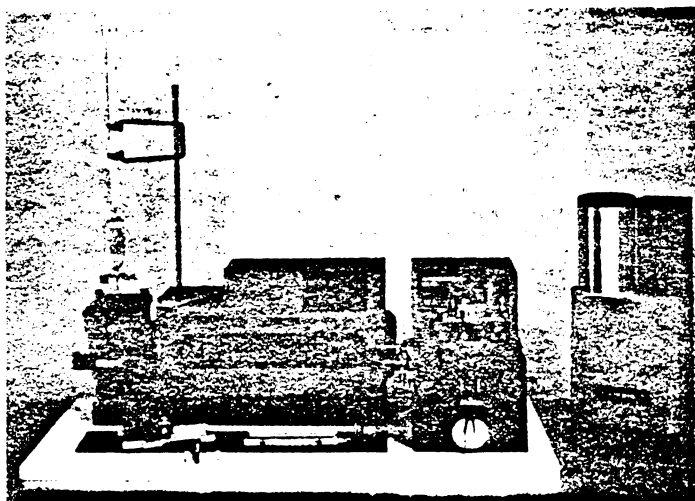


FIGURE:3. Alvéographe.

* L'amylographe de Brabender détermine la variation de la viscosité (empirique) d'une suspensions de farine dans l'eau en augmentant la température à une vitesse constante.

Le réservoir où est placée la suspension, avec le système de chauffage et celui d'agitation comportant 8 doigts qui sont connectés, à travers un mécanisme à leviers, avec l'enregistreur qui nous indique la variation de la viscosité en fonction du temps.

Tous ces paramètres empiriques sont très difficiles à interpréter physiquement, mais ils sont employés d'une manière traditionnelle pour le contrôle des farines. (la méthode de charge-relaxation n'a pas donné de résultats satisfaisants)

** Le système viscosimétrique nous donne:

- l'équation rhéogrammique: $\tau = f(\dot{\gamma})$.

- les relations thixotropiques: $\tau = f(t)$, pour une vitesse de déformation constante.

Les échantillons qui ont été essayés sont constitués par: 25 gr. de farine, 18 cc. d'eau et 0,625 gr. de ClNa.

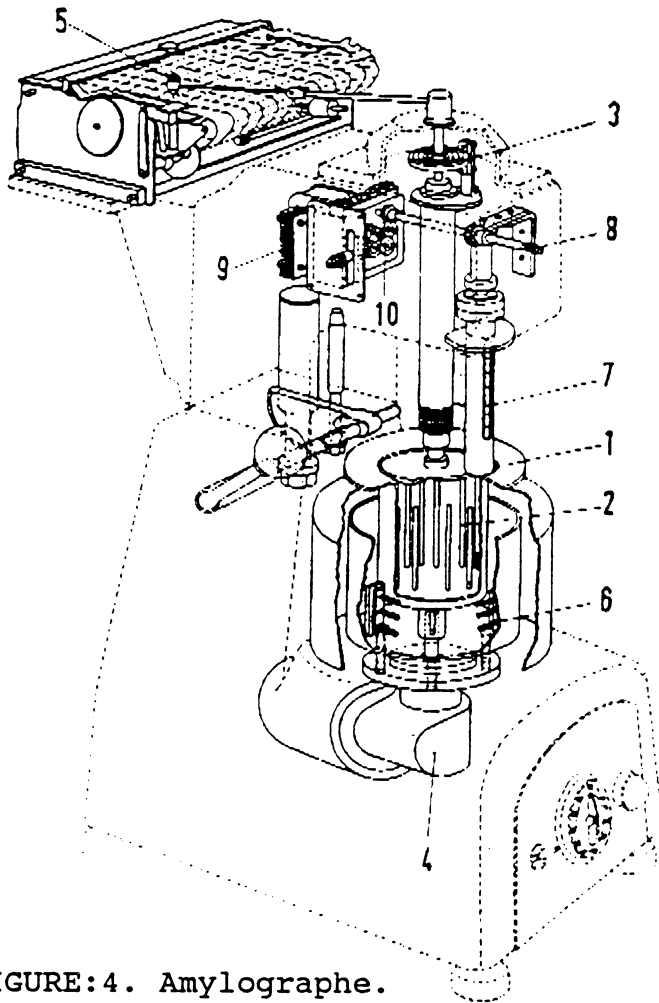


FIGURE:4. Amylographe.

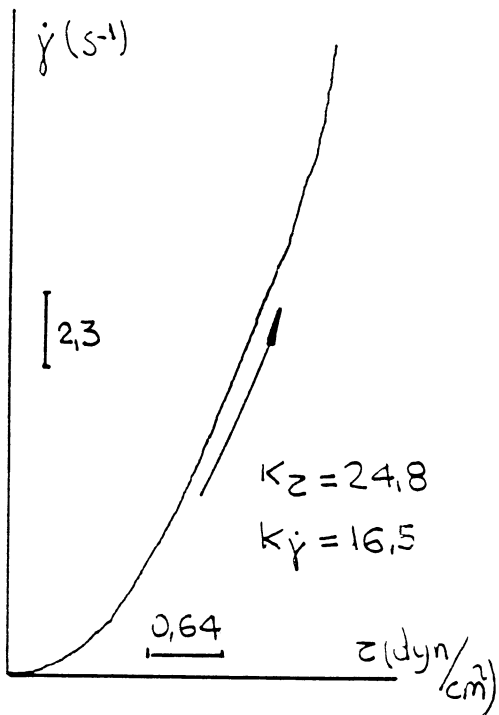


FIGURE:5. Rhéogramme
(farine n°3. 30°C., 17 cc d'eau
et 10 min d'agitation).

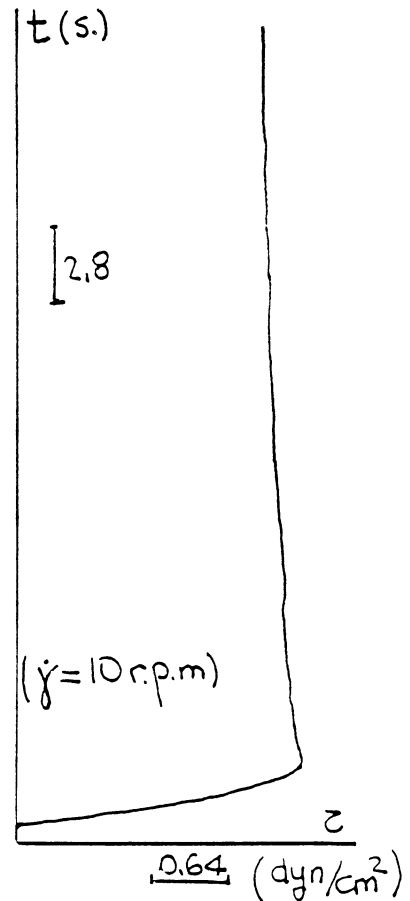


FIGURE:6. Thixogramme
(farine n°2. 35°C.)

** Les mesures farinogrammiques déterminent:

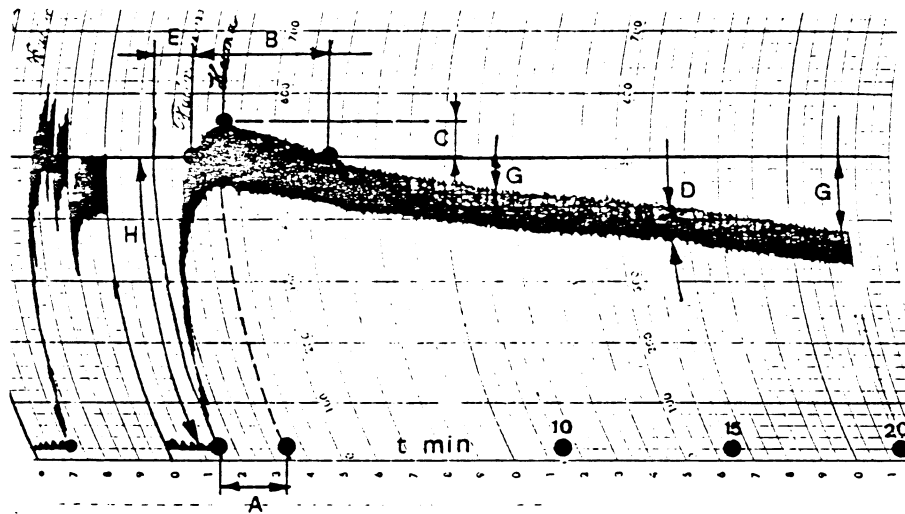


FIGURE:7. Farinogramme.

- la consistance de la masse (laquelle est relationnée avec la "force") et représente la hauteur maximale de la courbe.
- le temps d'arrivée, qui est le temps depuis le début de l'essai jusqu'au moment où la corbe dépasse la valeur de: 500 unités Brabender (UB).
- le temps de développement, ou temps depuis le début de l'essai jusqu'au maximum de la courbe.
- le temps de sortie, ou temps employé depuis le début de l'essai jusqu'au moment où la corbe descend au dessous de: 500 UB.
- la valeur volumétrique, ou amplitude de la bande enregistrée (elle est mesurée 15 min. après le début de l'essai.
- l'affaiblissement, qui est mesuré par la distance qu'il y a entre la ligne de 500UB. et le centre de la bande (elle se mesure à 10 min. et à 20 min.).

** Les mesures alvéographiques permettent d'obtenir la fermeté et l'extensibilité, que l'on représente en abscisses et en ordonnées respectivement.

On peut obtenir:

- l'index de gonflement, qui est la racine carré du volume d'air utilisé pour casser la bulle.
- la "force", calculée comme l'énergie de déformation par la surface définie par la courbe alvéographique.

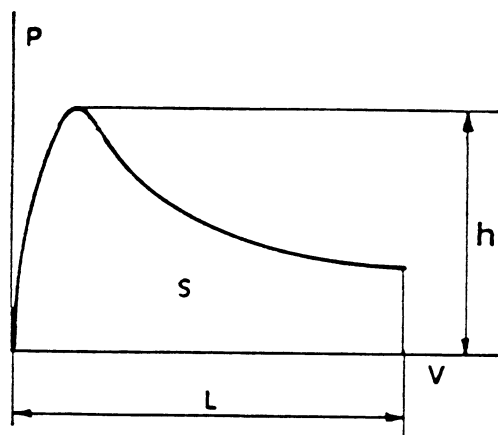


FIGURE:8. Courbe alvéographique.

- ** L'amylographe détermine:
- la température d'initiation de la gélification
 - la température de la gélification maximale

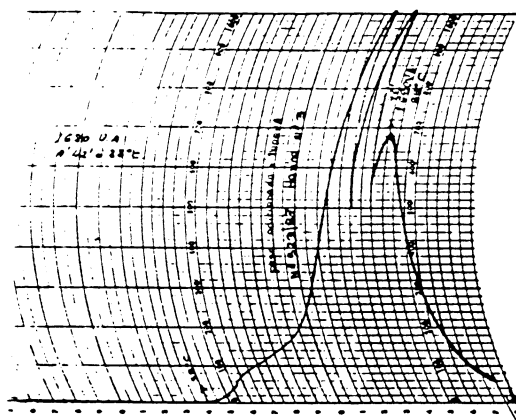


FIGURE:9. Amylogramme.

Toutes les mesures ont été faites sur 7 échantillons de farine de blé commerciale.

RESULTATS ET CONCLUSIONS

- Caractéristiques des farines essayées (TABLES:1 et 2)

TABLEAU:1.

CARACTERISTIQUES DES FARINES							
FARINE N°	1	2	3	4	5	6	7
PROTEINES (g)	11,27	11,4	10,50	8,81	9,73	9,71	9,7
GLUTENINE (g)	4,07	3,86	4,08	3,26	3,63	3,63	3,9
GLIADINE (g)	5,62	5,59	4,87	4,13	4,34	4,21	4,07
HUMIDITE (g)	15,4	14,2	14,8	14,4	13,02	13,54	13,87

TABLEAU:2.

CARACTERISTIQUES DES FARINES							
FARINE N°	1	2	3	4	5	6	7
ABSORPTION D'EAU (g)	65,4	63,0	62,0	56,0	56,0	59,2	55,7
t. DE DEVELOPPEMENT (min)	4,5	3,0	4,5	1,5	2,33	2,0	2,0
STABILITE (min)	16,0	13,0	13,1	7,5	4,0	11,0	4,0
AFFAIBLISSEMENT (UB) (à 10min)	30,0	60,0	80,0	80,0	90,0	80,0	80,0
AFFAIBLISSEMENT (UB) (à 20min)	50,0	55,0	48,0	130,0	140,0	90,0	140,0
VALEUR VOLUMETRIQUE	70	86	70,5	42	48	60	48
PERMETE (g/g)	116 42	88 27	88 20	40 8	40,7 38,3	88 78,1	40,16 38,86
EXTENSIBILITE	116	128	128	110	112,5	104,5	102,5
COMPLEMENT (P/L)	23,8	24,6	24,9	23,5	23,5	22,88	22,46
"FORCE" x 10 ⁻³	420	313	228	98	116	278,7	103,3
TEMPERATURE ESSAIS D. AMYLOGRAPHIQUES	30	30	30	30	30	30	30
TEMPERATURE INITIALE (°C.)	1550	1700	1680	1650	1550	1750	1500
TEMP. MAX. GELIFICATION	56	55	58	58	58	58	60
t. MAX. GELIFICATION (min)	87	87	88	88	88	88	88
t. MAX. GELIFICATION (min)	42	41,5	42	42	41	42	42

- Relation: "force"-teneur en eau (FIGURE:10)

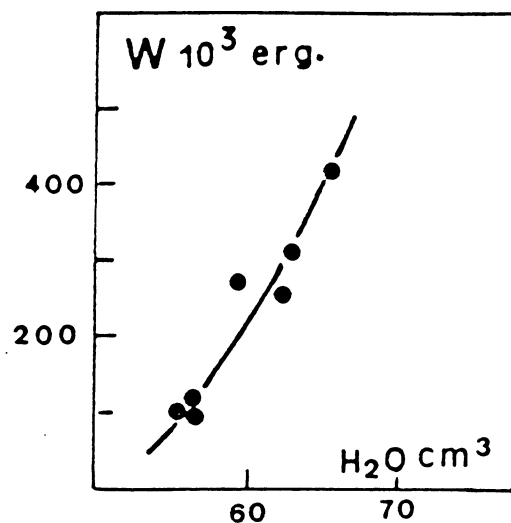


FIGURE:10

- Relation: "force"-stabilité des farines (FIGURE:11)

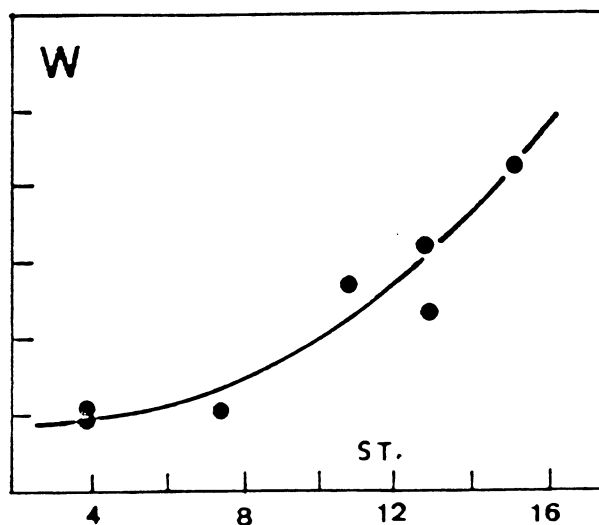


FIGURE:11

- Relation: temps de développement-quantité (%) des protéines (FIGURE:12)

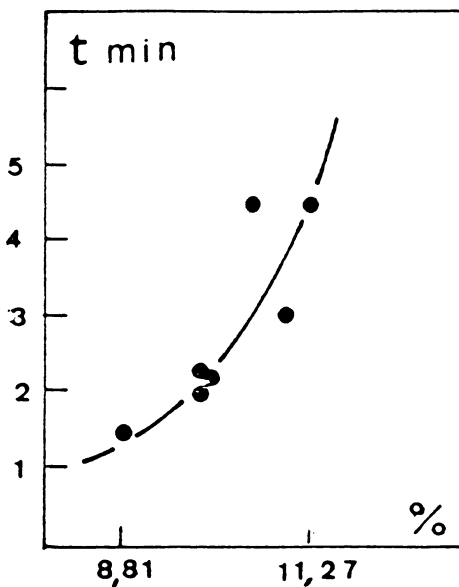


FIGURE:12

-Relation: "force"-quantité (%) des protéines (FIGURE:13)

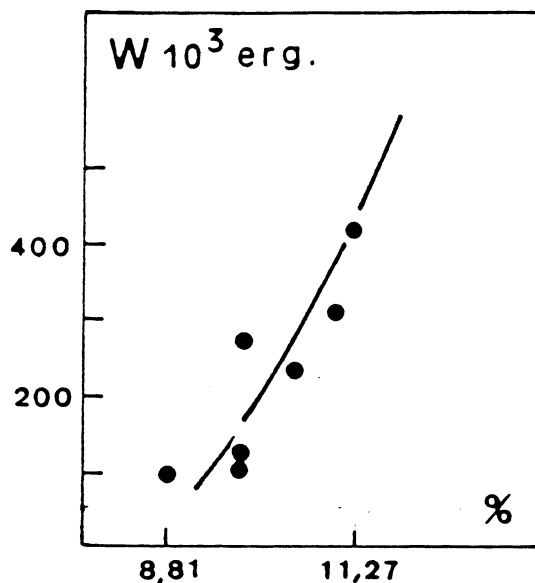


FIGURE:13

-Un comportement pseudoplastique du type Ostwald: est observé pour tous les échantillons étudiés.

La fonction: $k_1(T)$ a été approchée à deux équations polynomiques du 2ème. degré pour deux intervalles de température (FIGURE:14. Farine n°3)

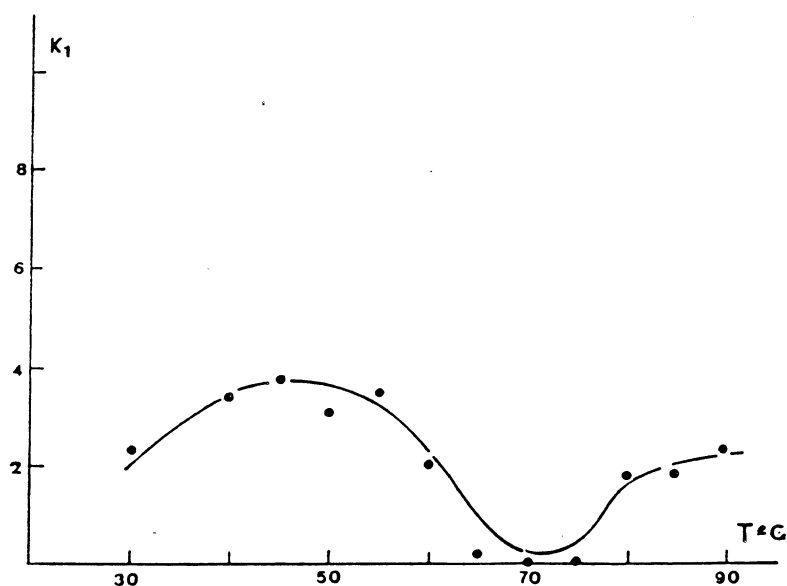


FIGURE:14

- La valeur maximale de: k_1 est placée statistiquement à 45°C., et le minimum vers 75°C. (cette valeur est influencée par le processus de gélification).

- Le coefficient: k_2 est à peu près linéaire vis-à-vis de la température. Sa valeur est comprise entre 1,5 et 2. (FIGURE: 15. Farine n°3).

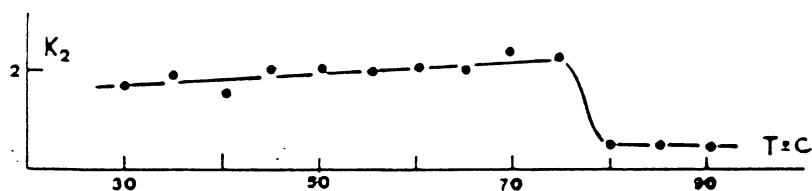


FIGURE:15

Pour la température de 75°C., une discontinuité de cette relation linéaire est détectée

- Les échantillons essayés présentent un caractère thixotropique:

- K_1' varie quadratiquement vis-à-vis de la température avec un minimum pour: 50°C.

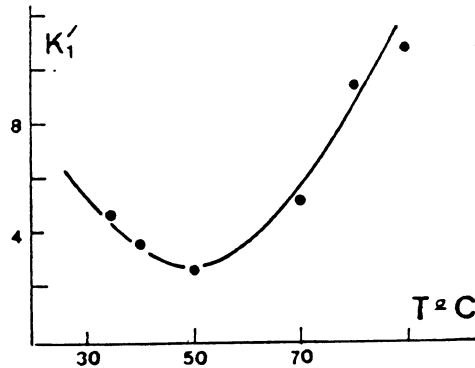


FIGURE:16. (Farine n°6)

- K_2' peut être approché à une fonction cubique de la température. La valeur maximale, influencée aussi par le processus de gélification, se trouve entre 60°C. et 70°C.

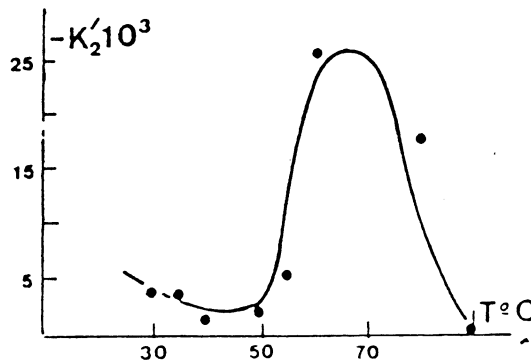


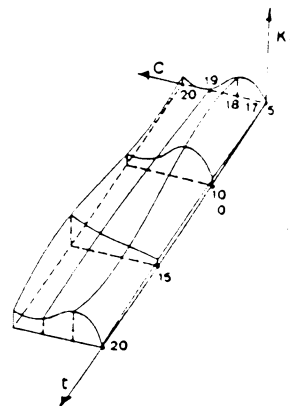
FIGURE:17. (Farine n°3)

ANALYSE COMPARATIVE

Avec les résultats rhéogrammiques (loi d'Ostwald: $\dot{\gamma} = f(z) = \kappa_1 \cdot z^{\kappa_2}$) et les valeurs empiriques on a procédé à la construction des représentations tridimensionnelles:

κ_1 - t (pétrissage) - c (concentration de farine)

Nous avons traité ces surfaces sur l'ordinateur avec le programme KATIA et nous avons calculé la valeur moyenne:



$$\bar{\kappa}_1 = \frac{R_1 \iint \kappa_1 \cdot dt \cdot dc}{R_2 \iint dt \cdot dc}$$

FIGURE:18. Relation: κ_1 - t - c (Farine n°1. 30°C.)

La comparaison de: \bar{K}_1 avec: W , P et (P/L) nous a permis de trouver:

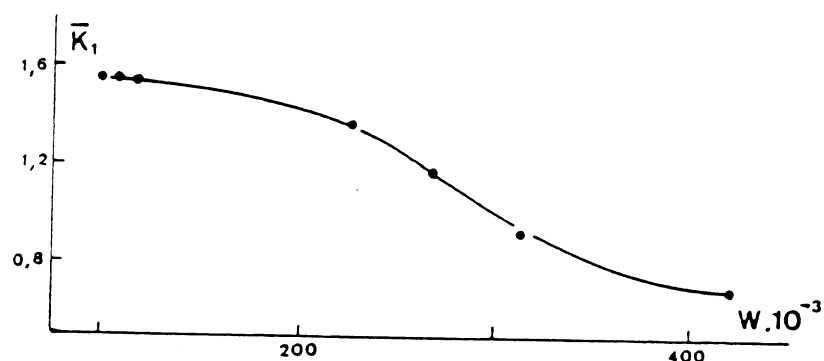


FIGURE:19. Relation: $\bar{K}_1 - W$

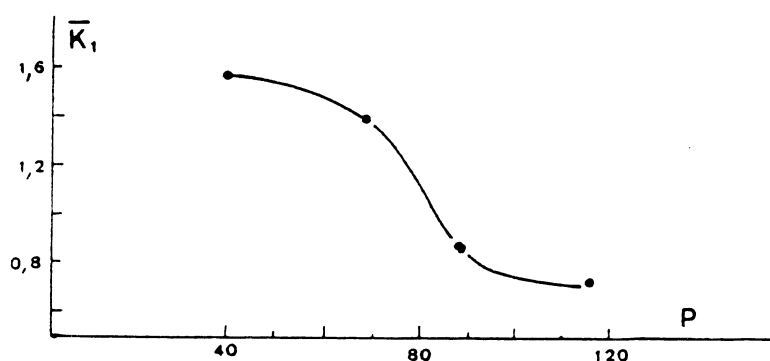


FIGURE:20. Relation: $\bar{K}_1 - P$

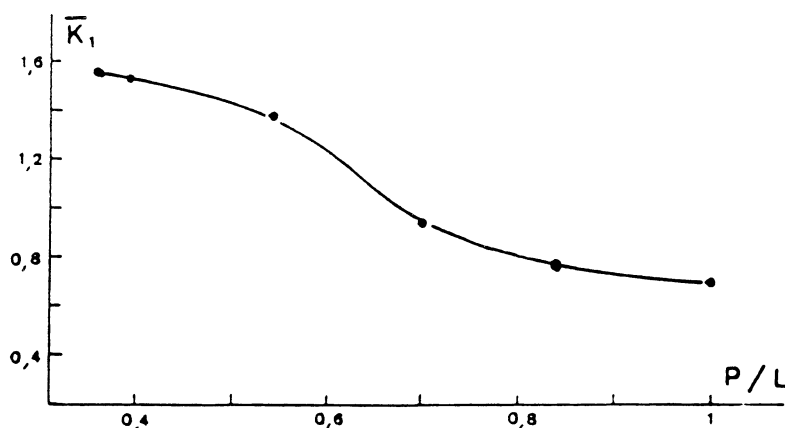


FIGURE:21. Relation: $\bar{K}_1 - (P/L)$

- Les relations entre le coefficient moyen de fluidité: K et les paramètres empiriques et mécaniques, définis habituellement à 30°C., représentent des expressions biunivoques par rapport à la "force" de la farine (W), la fermeté (P) et le quotient (P/L) (c'est-à-dire: fermeté-extensibilité).

- Ces courbes, nommées précédemment, constituent une vérification des essais empiriques et donnent validité à leur utilisation comme valeur de comparaison et aussi comme des valeurs à signification intrinsèque.

- Le reste des relations à 30°C. et les autres faites à

différentes conditions n'ont pas d'application utile parce que elles ne sont pas biunivoques.

NOMENCLATURE

k_1	coefficient d'échelle	L	extensibilité
k_2	coefficient d'échelle	P	fermeté
K_1	coefficient de fluidité	T	température
K_2	coefficient de non linéarité	t	temps
K'_1	contrainte initiale	W	force
\bar{K}'_2	coefficient d'amortissement	$\dot{\gamma}$	vitesse de déformation
\bar{K}_1	coefficient moyen de fluidité	z	contrainte tangentielle

BIBLIOGRAPHIE

- Bushuk, W.; Bekes, F.; McMaster, G.J.; Zawistowska, A.
"Gluten proteins"
2nd. International Workshop on Gluten Proteins.
Ed. TNO Wageningen. The Netherlands-1984.
- Paredes-López, O.; Bushuk, W.
"Development and Underdevelopment of wheat dough by mixing:
Physicochemical Studies"
Cereal Chem. 1980.
- Wholow, R.W.
"Rheological Techniques"
Ellis Horwood. New York. 1980.
- Hamed Faridi
"Rheology of wheat products"
The American Association of Cereal Chemist, Inc.
St. Paul. Minnesota.(USA). 1985.

REMERCIEMENTS

- Nous tenons à remercier:
- "Instituto Cerealista" (Barcelona) pour son apport de mesures expérimentales.
 - "Laboratoris Girona" (Barcelona) pour ses mesures expérimentales du type empirique.
 - Mr. Pere Surià-Lladó pour sa collaboration expérimentale au "Laboratori de Mecànica de Fluids" de l' "Universitat Politècnica de Catalunya".

INFLUENCE DE LA FORMULATION SUR LA RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS MEDICAMENTEUSES THEOPHYLLINIQUES DANS LES GELUCIRE

C. BROSSARD, E. BOURRET*, L. MAURY*, V. RATSIMBAZAFY

Laboratoire de Pharmacie Galénique, Faculté de Pharmacie

2, Rue du Docteur Marcland 87025 LIMOGES Cédex

*Département Pharmaceutique de Physique Industrielle, Statistique et
Informatique - Faculté de Pharmacie,

15 Avenue Charles Flahault 34060 MONTPELLIER Cédex 1

INTRODUCTION

Les dérivés théophylliniques sont couramment utilisés dans le traitement des maladies pulmonaires et en particulier de la crise d'asthme. Afin d'éviter tout risque d'accident thérapeutique par dépassement des doses usuelles, des formes pharmaceutiques à libération prolongée sont apparues ces dernières années dans le but de maîtriser les quantités et les vitesses de théophylline mise à disposition de l'organisme. Un des moyens d'atteindre cet objectif est de réaliser des microbilles ou sphéroïdes médicamenteux, par inclusion des substances thérapeutiques dans des corps gras préalablement fondus au bain-marie, puis division en fines gouttelettes du mélange obtenu et solidification des microbilles lors du refroidissement. Cette technologie mettant en oeuvre des suspensions de principes actifs dans des excipients lipidiques, nécessite une étude rhéologique préalable afin de s'assurer de la faisabilité des microbilles et de déterminer correctement les paramètres de formulation.

Des glycérides polyglycolysés saturés (Gélucire) préconisés pour le remplissage à chaud des gélules (1,2) sont choisis en raison des points de fusion et hydrophilies variés qu'il est possible d'associer aux quatre dérivés théophylliniques d'hydrosolubilité différente utilisés.

Quatre facteurs de formulation sont envisagés: la concentration et la solubilité du principe actif, la température du bain-marie et la nature du Gélucire.

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Matériaux

Les dérivés théophylliniques utilisés sont la théophylline monohydratée T (Cooper) préalablement micronisée au broyeur à boulets, l'étofylline E (Sigma), la diprophylline D (Cooper) et la proxiphylline P (Sigma), dont les solubilités aqueuses à 25°C sont respectivement de 0,006; 0,049; 0,140 et 0,601g/cm³. Ces produits se présentent sous forme de poudres fines et sont démottés avant usage sur tamis de 0,125mm.

Les Gélucire (Gattefossé) sont des glycérides polyglycolysés saturés constitués de mélanges définis de monoesters, diesters et triesters du glycérol et de monoesters et diesters de polyéthylèneglycols de masse moléculaire relative comprise entre 200 et 2000. Il existe une gamme étendue de Gélucire différant par leur point de fusion (33 à 64°C) et leur balance hydrophile-lipophile (HLB de 1 à 14). Ces deux caractéristiques correspondent respectivement aux premier et deuxième nombres du nom commercial (point de fusion/HLB). Huit Gélucire d'hydrophilie croissante sont testés: 50/02, 62/05, 46/07, 48/09, 53/10, 42/12, 50/13 et 44/14. Ils se présentent sous forme de masses cireuses.

Protocole opératoire

L'étude de l'influence de la température du bain-marie (60 à 90°C) et de la concentration des suspensions (10 à 30%) est réalisée tout d'abord avec la diprophylline et le Gélucire 50/02 afin de fixer ces deux paramètres.

Toutes les suspensions sont ensuite préparées à PF+30°C et à la concentration de 25% avec les différents principes actifs et Gélucire. Le Gélucire est dans un premier temps fondu au bain-marie, puis le dérivé théophyllinique est dispersé progressivement sous agitation à l'aide d'un agitateur rotatif Rayneri muni d'une pâle défloculeuse. L'agitation est maintenue pendant 15 min. Le comportement rhéologique est déterminé à la température de fabrication à l'aide d'un viscosimètre rotatif à cylindres coaxiaux Rheomat 15T Contraves équipé d'un système de mesure thermostaté MS-A ou MS-B permettant l'application de 15 vitesses de cisaillement variant respectivement de 11 à 702 s⁻¹ et de 3 à 196 s⁻¹. Les viscosités apparentes sont déterminées à partir des tracés décroissants des rhéogrammes. L'indice d'écoulement est évalué à partir de la loi puissance d'Ostwald.

La validité des modèles rhéologiques est analysée comme précédemment (3).

RESULTATS et DISCUSSION

1-Influence de la température

Dans le cas de la suspension à 25% de diprophylline dans le Gélucire 50/02, l'augmentation de la température du bain-marie provoque une diminution logique de la viscosité apparente (figure 1). Afin de disposer de suspensions suffisamment fluides et de préserver la stabilité des Gélucire, la température est fixée à 80°C pour le Gélucire 50/02, c'est-à-dire à PF+30°C pour tous les Gélucire.

2-Influence de la concentration en principe actif

Les microbilles devant être réparties ultérieurement dans des gélules et ces dernières étant d'autant plus facilement administrables que leur taille est petite, une concentration maximale en principe actif est recherchée. La figure 2 montre que l'augmentation de la concentration en diprophylline dans le Gélucire 50/02 provoque un accroissement attendu de la viscosité apparente (3).

Afin de ne pas dépasser une viscosité apparente η_{app} 196s⁻¹ de l'ordre de 200 mPa.s (limite maximale

compatible avec la technologie de fabrication des microbilles), la concentration en principe actif est fixée à 25% pour toutes les formules ultérieures.

3-Influence de l'hydrosolubilité

a - Courbes d'écoulement

Les courbes d'écoulement $\tau=f(\dot{\gamma})$ des suspensions à 25% dans les différents Gélucire, obtenues à 30°C au dessus de leurs points de fusion respectifs, évoquent un comportement rhéofluidifiant pour trois dérivés théophylliniques: l'étofylline, la diprophylline et la proxyphylline (figure 3).

Les tracés de $\tau=f(\dot{\gamma})$ obtenus aux gradients de cisaillement décroissants révèlent une faible aire d'hystérésis avec les dérivés les plus hydrosolubles pour les Gélucire ayant un coefficient HLB élevé.

b - Viscosité apparente

Les tracés en coordonnées logarithmiques de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement montrent la diminution linéaire de la viscosité apparente sous l'effet du cisaillement. Les valeurs de cette viscosité décroissent du dérivé le plus hydrosoluble, la proxyphylline, au dérivé le moins hydrosoluble, la théophylline (figure 4).

Le comportement rhéofluidifiant des trois premiers dérivés est confirmé par les valeurs de l'indice d'écoulement. Les résultats du tableau 1 traduisent très clairement la rhéofluidification croissante de l'étofylline à la proxyphylline, c'est-à-dire avec l'hydrosolubilité du dérivé.

c - Viscosité relative

Comme la viscosité apparente, la viscosité relative, définie comme le rapport, à un gradient de cisaillement donné, de la viscosité de la suspension à la viscosité du Gélucire pur, augmente avec l'hydrosolubilité du dérivé théophyllinique (tableau 2).

d - Cas de la théophylline

Le rhéogramme $\tau=f(\dot{\gamma})$ de la théophylline est pratiquement linéaire et ne présente jamais d'hystérésis. Ses viscosités apparente et relative sont quasiment constantes et les indices d'écoulement (tableau 1) traduisent un caractère rhéofluidifiant pratiquement inexistant.

Tableau 1: Indices d'écoulement des 4 dérivés théophylliniques, affectés de leur intervalle de fluctuation au seuil de confiance 0.95 pour 6 Gélucire.

Gélucire	théophylline	étogylline	diprophylline	proxyphylline
50/02	0,39±0,04	0,36±0,03	0,28±0,02	0,26±0,01
46/07	0,85±0,05	0,42±0,04	0,36±0,04	0,37±0,05
48/09	0,86±0,04	0,43±0,04	0,40±0,03	0,34±0,04
53/10	0,97±0,02	0,47±0,04	0,44±0,04	0,36±0,04
50/13	0,91±0,03	0,55±0,05	0,43±0,04	0,40±0,05
44/14	0,88±0,03	0,51±0,05	0,51±0,04	0,46±0,05

Tableau 2: Viscosités apparente η_{app} et relative η_r au gradient de cisaillement $\dot{\gamma}=111.2$ s⁻¹ pour les différentes suspensions; η_0 viscosité du Gélucire pur; η_{app} et η_0 en mPa.s.

Gélucire	η_0	théophylline		étofylline	
		η_{app}	η_r	η_{app}	η_r
50/02	14,6	35,4	2,42	94,6	6,43
62/05	12,1	28,9	2,39	68,8	5,69
46/07	19,8	58,2	2,94	114	5,76
48/09	23,0	56,7	2,46	132	5,73
53/10	33,3	81,4	2,44	157	4,71
42/12	44,4	122	2,75	206	4,64
50/13	47,6	127	2,67	183	3,84
44/14	46,6	121	2,60	221	4,74
Gélucire	η_0	diprophylline		proxiphylline	
		η_{app}	η_r	η_{app}	η_r
50/02	14,6	217	14,9	352	24,1
62/05	12,1	125	10,3	168	13,9
46/07	19,8	162	8,18	284	14,3
48/09	23,0	157	6,83	244	10,6
53/10	33,3	195	5,86	348	10,4
42/12	44,4	265	5,97	350	7,88
50/13	47,6	257	5,40	337	7,08
44/14	46,6	233	5,00	341	7,33

e - Interprétation

Les propriétés rhéologiques des suspensions sont fonction de la forme et de la taille des particules formant la phase dispersée. Dans le caractère rhéofluidifiant, se manifestent l'orientation des particules dans le sens de l'écoulement mais également la fragilité des agrégats vis à vis du cisaillement (4,5).

Les valeurs de la viscosité apparente montrent que les particules colloïdales sont d'autant plus petites que le caractère lipophile du Gélucire est élevé et que le dérivé est hydrophobe. En effet, la théophylline donne un comportement peu ou pas rhéofluidifiant et sa viscosité est beaucoup plus faible que celle obtenue avec les autres dérivés. Son comportement suggère que le dérivé ne forme pas ou peu d'agrégats.

A l'opposé, la proxiphylline est le composé qui présente les plus fortes viscosités apparente et relative quel que soit le Gélucire.

Ces particules forment des agrégats peu cohésifs et peu stables qui sont facilement détruits par application d'un cisaillement, ce que traduit le comportement rhéofluidifiant de plus en plus marqué de la théophylline à la proxiphylline.

Cette destruction est confirmée par le caractère thixotrope qui apparaît pour la proxiphylline dans la majorité des Gélucire. Ce comportement rhéofluidifiant est sans doute accentué par la substitution sur le noyau de la théophylline d'un groupement carboné présent dans les trois autres dérivés.

4-Influence du coefficient HLB du Gélucire

a - Courbes d'écoulement

Pour l'étofylline, la diprophylline et la proxyphylline, les courbes d'écoulement $\tau=f(\dot{\gamma})$ des suspensions dans tous les Gélucire indiquent un comportement rhéofluidifiant. La valeur des contraintes de cisaillement augmente avec le coefficient HLB du Gélucire (figure 5).

L'aire d'hystérésis signalée précédemment apparaît avec les Gélucire ayant un coefficient HLB élevé.

Les indices d'écoulement (tableau 1) montrent que pour un même produit, la rhéofluidification diminue avec le caractère hydrophile du Gélucire.

b - Viscosité apparente

La viscosité apparente des suspensions suit la même évolution que les contraintes de cisaillement. L'examen du tableau 2 amène trois remarques:

- * dans le cas du Gélucire 62/05, les viscosités sont anormalement les plus faibles en raison de l'origine différente des corps gras constitutifs (cire d'abeille en remplacement d'huiles végétales).

- * la viscosité des suspensions de théophylline est faible comparativement aux autres dérivés;

- * l'influence de l'hydrosolubilité du principe actif est très forte pour le Gélucire 50/02 qui donne des viscosités très élevées avec de faibles valeurs de l'indice d'écoulement pour la diprophylline et la proxyphylline: la rhéofluidification est très forte.

c - Viscosité relative

La viscosité relative présente une évolution inverse de celle de la viscosité apparente. Elle décroît avec la valeur du HLB d'autant plus vite que le coefficient d'hydrosolubilité du dérivé théophyllinique est élevé. La diminution est très forte pour la proxyphylline et la diprophylline, à peine marquée pour l'étofylline et nulle avec la théophylline (figure 6). Comme la viscosité apparente des Gélucire seuls augmente avec le HLB, cette observation suggère que le caractère amphiphile du Gélucire joue un rôle plus important lorsque le principe actif est hydrosoluble.

L'étofylline, bien que présentant un comportement rhéofluidifiant proche de celui de la diprophylline et de la proxyphylline, ne révèle pas une influence particulière du coefficient HLB et se comporte plutôt comme la théophylline.

d - Interprétation

La viscosité d'un système dispersé dépend de la viscosité du milieu extérieur et de la fraction du volume de la suspension occupé par les particules dispersées (6).

Or, l'évolution de la viscosité relative en fonction du coefficient HLB montre que la suspension est peu dépendante du caractère amphiphile du Gélucire si le principe actif est peu hydrosoluble. Dans ce cas, la contribution de la phase dispersée à l'augmentation de la viscosité de la suspension est négligeable lorsque le coefficient d'hydrosolubilité est

très faible comme pour la théophylline; le comportement viscosimétrique est essentiellement lié aux propriétés hydrodynamiques de la phase continue.

Pour la diprophylline et la proxyphylline plus hydrosolubles, la viscosité relative chute fortement à partir du Gélucire 46/07 pendant que la viscosité apparente augmente modérément: cela signifie que la taille des particules diminue avec le HLB et que leur nombre croît, d'où l'augmentation de la résistance du milieu à l'écoulement reflétée par la viscosité apparente.

Ainsi, si parallèlement à l'augmentation de l'hydrosolubilité du principe actif, on augmente l'hydrophilie de la phase dispersante, l'affinité entre le principe actif et le Gélucire favorise la dispersion du composé et freine la formation des agrégats ce qui explique l'atténuation de la rhéofluidification. Le caractère hydrophile du Gélucire stabilise légèrement la suspension.

5-Influence simultanée du coefficient HLB et de l'hydrosolubilité

L'influence simultanée des différents paramètres est étudiée par régression multiple à une température donnée (point de fusion + 30 °C). Parmi les modèles testés, le meilleur se révèle être le suivant:

$$\ln \eta_r = aX_1 + b \ln X_2 + c \ln X_3 + d$$

où X_1 , X_2 , X_3 et η_r représentent respectivement la concentration, le coefficient d'hydrosolubilité, le coefficient HLB et la viscosité relative prédite. L'évaluation des coefficients donne:

$$\ln \eta_r = 0,119 X_1 + 0,308 \ln X_2 - 0,407 \ln X_3 + 0,42$$

Le coefficient de corrélation étant de 0,961, 92,5% des fluctuations de la viscosité sont expliquées par le modèle. Sa validité est démontrée avec 41 combinaisons. La régression linéaire entre valeurs attendues de la viscosité et valeurs expérimentales (figure 7) donne une pente de 0,994 et le degré de signification du test de linéarité est très inférieur à 0,1%. Ce modèle permet de calculer la concentration requise de chaque dérivé théophyllinique dans chaque Gélucire pour obtenir une viscosité donnée.

CONCLUSION

Lors de la dispersion du principe actif dans le Gélucire amphiphile, la formation des particules et la cohésion des agrégats traduisent l'affinité de la phase dispersante pour le principe actif dispersé.

Pour un Gélucire donné, lorsque l'hydrosolubilité du dérivé actif augmente, celui-ci a de moins en moins d'affinité pour la phase dispersante: le caractère lipophile du Gélucire prédomine. Il se forme alors des particules colloïdales plus grosses qui expliquent l'augmentation des viscosités apparente et relative de la théophylline à la proxyphylline.

Simultanément, les agrégats formés sont d'autant moins stables que le coefficient HLB est faible. En augmentant

le caractère hydrophile du Gélucire, l'affinité entre les deux phases s'améliore, d'où un amoindrissement de la formation des agrégats et du caractère rhéofluidifiant.

Les résultats montrent que c'est la phase dispersante ayant le HLB le plus faible qui forme la dispersion la plus stable avec le principe actif le moins hydrosoluble. Les travaux antérieurs sur la libération du principe actif (7,8) ont montré que la libération la plus lente est obtenue avec les Gélucire de faible HLB. Il est donc possible de conclure que la disponibilité du principe actif dans ces formes pharmaceutiques est étroitement liée à la stabilité des particules colloïdales formées. Une analyse des coefficients de corrélation partiels permettrait de fixer l'importance relative entre le coefficient HLB et le coefficient d'hydrosolubilité.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- V. Ratsimbazafy et C. Brossard, STP Pharma Prat, 1(4), 335-349, 1991
- 2- C. Brossard, R. Duclos and V. Ratsimbazafy, Proc. Eur. Symp. Control. Drug Delivery, 2, 105-108, 1992
- 3- E. Bourret, C. Brossard, J. Roger and V. Ratsimbazafy, Coll. Ann. Gr. Fr. Rhéol., 27, Marseille, 1992
- 4- B. Persoz, La Rhéologie, Ed Masson, p 166, 1969
- 5- P. Desseigne, J.C. Le Thiesse, P. Lamy, Journées de Rhéologie Appliquée, ESCM, 1986
- 6- G. Champetier, Chimie Macromoléculaire, Ed Hermann, tome II, p 211, 1972
- 7- V. Ratsimbazafy C. Brossard et D. Lefort des Ylouses, Pharm. Acta Helv., 66, 194-200, 1991
- 8- A.M. Mouricout, D. Gerbaud, C. Brossard et D. Lefort des Ylouses, STP Pharma, 6(6), 368-375, 1990

FIGURE 1: SUSPENSION DE DIPROPHYLLINE A LA CONCENTRATION DE 25 % DANS LE GELUCIRE 50/02: INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

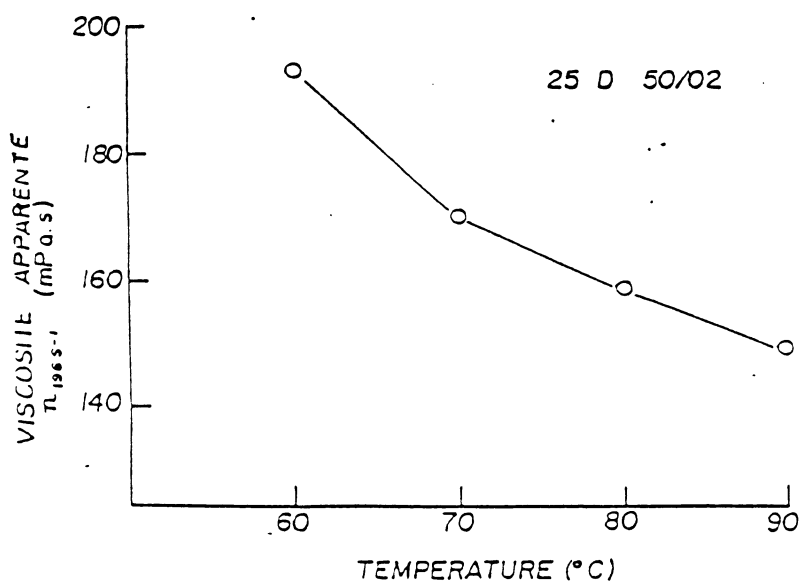


FIGURE 2 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SUR LA VISCOSITE APPARENTE DE LA SUSPENSION DE DIPROPHYLLINE DANS LE GELUCIRE 50/02 A 80 °C

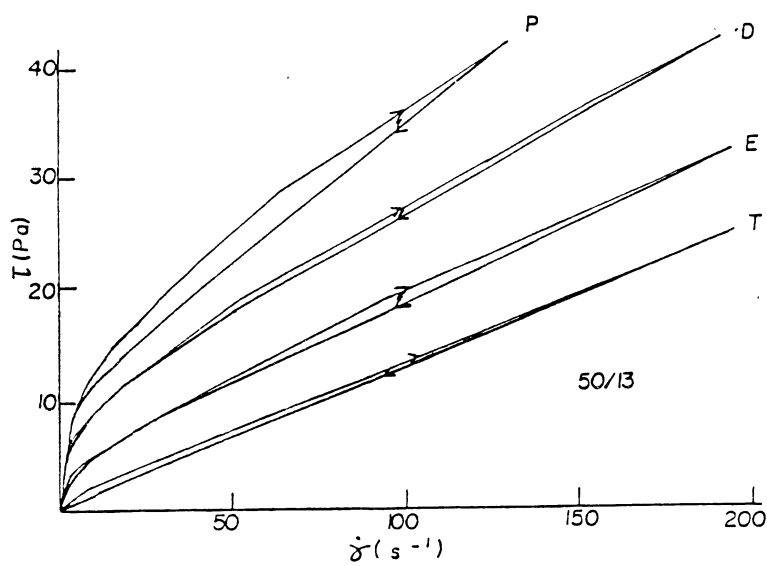
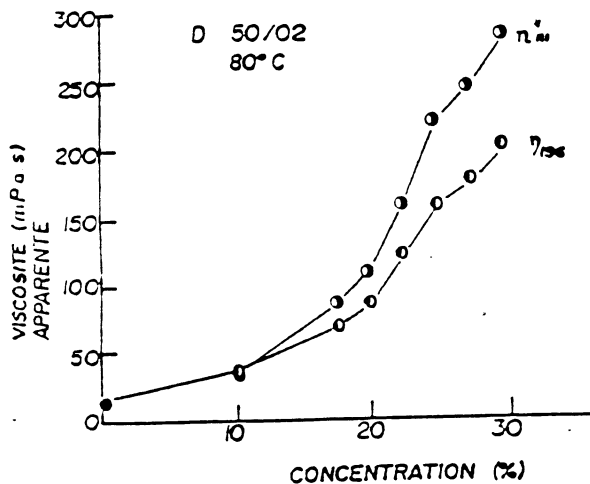


FIGURE 3 : COURBES D'ECOLEMENT DES 4 DERIVES THEOPHYLLINIQUES DANS LE GELUCIRE 50/13 A 80 °C ET A 25%

FIGURE 4 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE APPARENTE EN FONCTION DU GRADIENT DE CISAILLEMENT DES 4 DERIVES THEOPHYLLINIQUES DANS LE GELUCIRE 50/02 A 80 °C ET A 25%

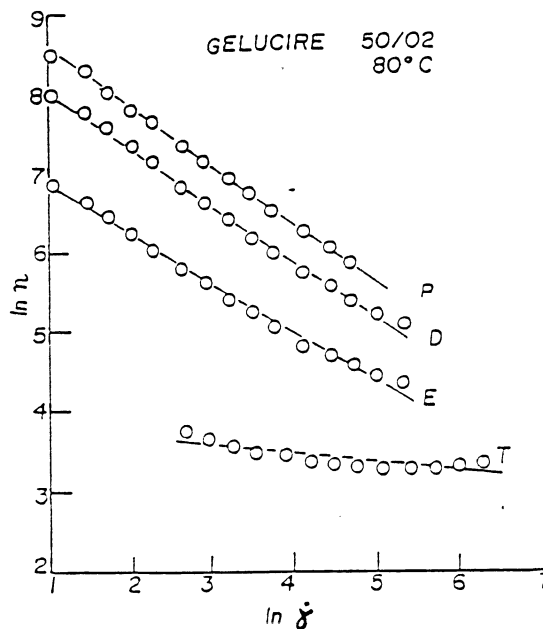
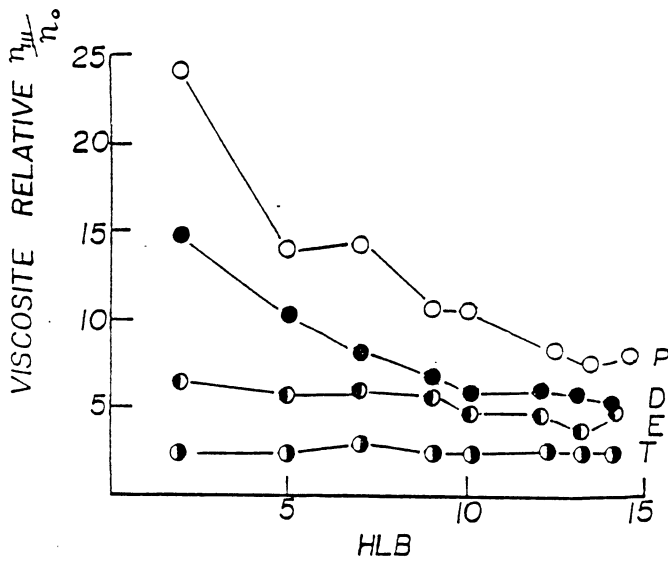
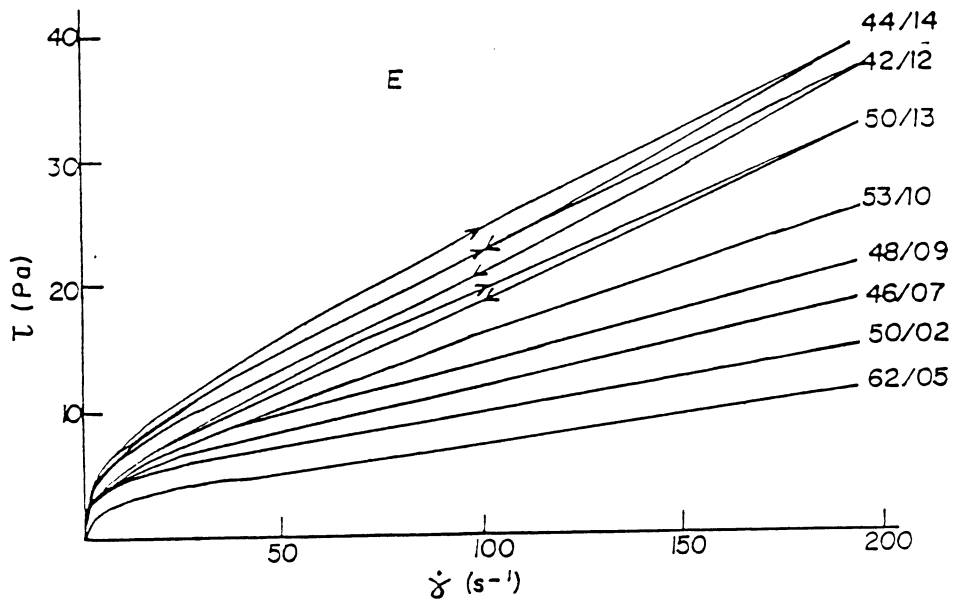
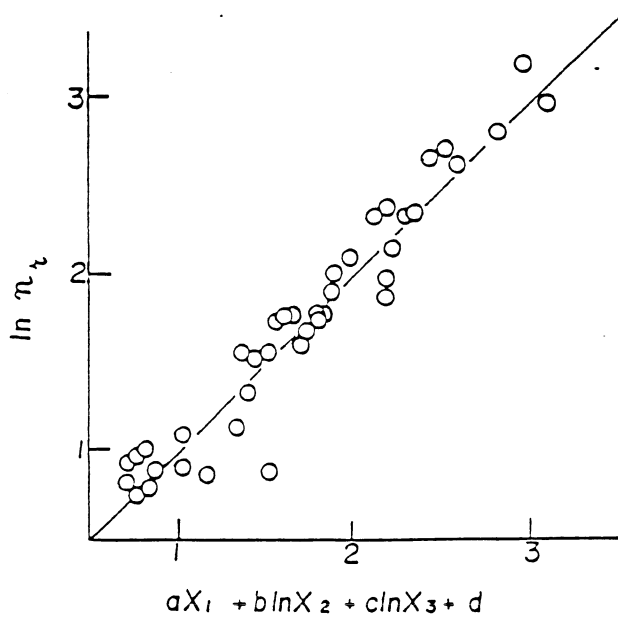


FIGURE 5 : COURBES D'ECOLEMENT DES SUSPENSIONS D'ETOFYLLINE A 25% DANS LES DIFFERENTS GELUCIRE



6 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE RELATIVE DES 4 DERIVES THEOPHYLLINIQUES EN FONCTION DU COEFFICIENT HLB

FIGURE 7 : RELATION ENTRE VISCOSITE RELATIVE EXPERIMENTALE ET VISCOSITE ATTENDUE



ETUDE NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'ÉCOULEMENT SANGUIN PAR DES MODELES NON-NEWTONIENS

X. WANG, F. ZANNAD, K. ISAAZ

*Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée
2, Rue de la Citadelle 54011 NANCY Cédex

** Service de Cardiologie - Hôpital Central
29, Av. du Maréchal-de-Lattre-de-Tassigny 54035 NANCY Cédex

RESUME

Parmi les stimuli initiaux, conduisant à l'athérosclérose, l'interaction sang-paroi par l'intermédiaire des contraintes et des taux de cisaillement endothéliaux est fondamentale. L'évaluation de ces paramètres chez l'homme dans différentes conditions pathologiques pourrait renseigner sur les mécanismes physiopathologiques des maladies vasculaires. Actuellement cette évaluation est fondée sur une modélisation simpliste basée sur un modèle newtonien tandis que de nombreuses recherches ont montré que le sang humain présente des propriétés fortement non-newtoniennes. Ceci est dû aux difficultés de la résolution des équations différentielles partielles avec des modèles de loi de comportement complexes. Nous présentons dans ce travail une étude de l'écoulement sanguin par 14 modèles proposés dans la littérature (Casson, Powell-Eyring, Carreau, etc.). A partir des mesures expérimentales, chez l'homme in vivo, de la vitesse maximale de l'écoulement sanguin dans les artères et du diamètre de celles-ci, à l'aide des techniques à effet Doppler ultra-sonore, nous déterminons numériquement le profil de vitesse, la contrainte et le taux de cisaillement à la paroi, le débit volumique et la chute de pression en employant des méthodes d'optimisation. Nous comparons les différents modèles utilisés et discutons les conséquences de la prise en considération de la viscosité non-newtonienne du sang humain.

INTRODUCTION

L'estimation de la contrainte et du taux de cisaillement à la paroi dans l'écoulement artériel chez l'homme consiste à résoudre l'équation du mouvement en prenant considération de la loi de comportement du sang, de la géométrie et des conditions aux limites et initiales. Du point de vue de la mécanique des fluides, il s'agit d'un problème fortement non-linéaire. Il est généralement difficile ou impossible d'obtenir des solutions analytiques. Les grands moyens de calculs numériques (Eléments-finis, Différences-finies, Volumes-finis, etc.) sont indispensables

pour résoudre ce problème^{[1],[2]}. Mais ces méthodes numériques qui nécessitent des matériels d'informatique relativement importants, sont laborieuses à mettre en oeuvre. Cela explique le fait que dans la médecine clinique, l'influence des propriétés non-newtoniennes sur l'écoulement sanguin est souvent négligée.

Prenons par exemple l'une des techniques les plus modernes utilisées en cardiologie le vélocimètre à effet Doppler ultrasonore. Cet instrument nous permet de mesurer la géométrie artérielle et la vitesse d'écoulement sanguin à partir des mouvements de la paroi et des particules au cours de la circulation (Figure 1). A partir de ces deux paramètres, le logiciel incorporé calcule les autres grandeurs physiques comme le profil des vitesses, le taux de cisaillement pariétal et le débit volumique en prenant les hypothèses suivantes:

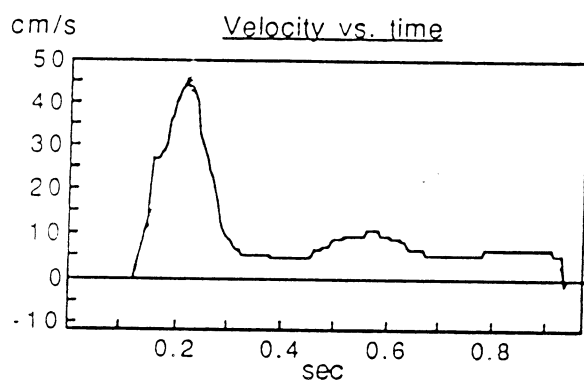


Figure 1 Vitesse axiale maximale mesurée en fonction du temps à l'aide du vélocimètre ultrasonore.

- conduite cylindrique;
- écoulement laminaire quasi-stationnaire;
- fluide newtonien.

Dans ces conditions, comme nous le savons, le profil des vitesses est parabolique. Le débit volumique et le taux de cisaillement pariétal peuvent être calculés par les formules classiques suivantes:

$$Q_v = \frac{\pi D^2 V_{max}}{8} \quad I$$

$$\dot{\gamma}_p = \frac{4 V_{max}}{D} \quad II$$

où Q_v représente le débit volumique, $\dot{\gamma}_p$ le taux de cisaillement pariétal, D le diamètre de l'artère et V_{max} la vitesse maximale mesurée.

En réalité, il est bien connu que le sang humain présente des propriétés rhéofluidifiantes surtout à faible cisaillement^{[3],[4]}. De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature pour l'interprétation de ces propriétés caractéristiques (Tableau 1). Vue la complexité de ces modèles semi-empiriques il n'est pas toujours possible d'obtenir des solutions analytiques même pour les écoulements viscosimétriques les plus simples, par exemple, l'écoulement dans une conduite cylindrique en régime stationnaire dont dépend le viscosimètre capillaire. Car pour résoudre l'équation du mouvement, il faut inverser la loi de comportement du fluide, or tous les modèles présentés ci-dessus ne sont pas analytiquement inversibles.

La présente étude consiste à estimer l'effet non-newtonien dans l'écoulement sanguin avec quel que modèle rhéofluidifiant que ce soit. Nous nous proposons d'utiliser une méthode

Tableau I Modèles utilisés pour représenter la viscosité non-newtonienne du sang humain. Température=37°C

1*.	Powell-Eyring:	$\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \frac{\sinh^{-1} \lambda \dot{\gamma}}{\lambda \dot{\gamma}}$	$\lambda = 5,383 \text{ s}$	$\eta_0 = 56 \text{ cp}$	$\eta_\infty = 3,45 \text{ cp}$
2*.	Powell-Eyring modifié:	$\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \frac{\text{Ln}(\lambda \dot{\gamma} + 1)}{(\lambda \dot{\gamma})^m}$	$\lambda = 2,415 \text{ s}$	$m = 1,089$	$\eta_0 = 56 \text{ cp}$ $\eta_\infty = 3,45 \text{ cp}$
3*.	Cross:	$\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \frac{1}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^m}$	$\lambda = 1,007 \text{ s}$	$m = 1,028$	$\eta_0 = 56 \text{ cp}$ $\eta_\infty = 3,45 \text{ cp}$
4*.	Cross simplifié:	$\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \frac{1}{1 + \lambda \dot{\gamma}}$	$\lambda = 8,0 \text{ s}$	$\eta_0 = 130 \text{ cp}$	$\eta_\infty = 5 \text{ cp}$
5*.	Cross modifié:	$\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \frac{1}{[1 + (\lambda \dot{\gamma})^m]^a}$	$\lambda = 3,736 \text{ s}$	$m = 2,406$	$a = 0,254$ $\eta_0 = 56 \text{ cp}$ $\eta_\infty = 3,45 \text{ cp}$
6*.	Carreau:	$\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \frac{n-1}{[1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^2}$	$\lambda = 3,313 \text{ s}$	$n = 0,3568$	$\eta_0 = 56 \text{ cp}$ $\eta_\infty = 3,45 \text{ cp}$
7*.	Carreau-Yasuda:	$\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \frac{n-1}{[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a]^a}$	$\lambda = 1,902 \text{ s}$	$n = 0,22$	$a = 1,25$ $\eta_0 = 56 \text{ cp}$ $\eta_\infty = 3,45 \text{ cp}$
8#.	Quemada:	$\eta_a = \eta_\infty \left[\frac{1 + \sqrt{\kappa \dot{\gamma}}}{\chi + \sqrt{\kappa \dot{\gamma}}} \right]^2$	$\eta_\infty = 3,11 \text{ cp}$	$\kappa = 0,178 \text{ s}$	$\chi = 0,250$
9#.	Casson:	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta \dot{\gamma}}$	$\eta = 4,08 \text{ cp}$	$\tau_0 = 2,25 \text{ cp.s}^{-1}$	
10#.	Casson généralisé:	$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} + k \dot{\gamma}^n$	$\eta = 2,82 \text{ cp}$	$k = 10,65$	$n = 0,56$ $\tau_0 = 0,637 \text{ cp.s}^{-1}$
11#.	Sisko:	$\tau = \eta \dot{\gamma} + k \dot{\gamma}^n$	$\eta = 2,90 \text{ cp}$	$k = 10,76$	$n = 0,55$
12#.	Charm:	$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$	$k = 6,98$	$n = 0,89$	$\tau_0 = 3,13 \text{ cp.s}^{-1}$
13#.	Loi de puissance:	$\tau = k \dot{\gamma}^n$	$k = 14,0$	$n = 0,743$	
14#.	Wang et al.:	$\tau = \eta \dot{\gamma} + \alpha \dot{\gamma}^{1/2}$	$\eta = 3,40 \text{ cp}$	$\alpha = 10,11 \text{ cp.s}^{1/2}$	

*Les valeurs des paramètres d'après CHO et col. [1].

#Les valeurs des paramètres calculées par la méthode du moindre-carré à partir des viscosités apparentes sanguines d'après WANG et col. [7],[8].

Hématocrite=40%.

numérique simple et facile à mettre en oeuvre pour inverser la loi de comportement et intégrer l'équation du mouvement avec des conditions aux limites données.

ETUDE THEORIQUE

On considère l'écoulement dans une conduite cylindrique en régime stationnaire. Il est supposé que la vitesse axiale au centre V_{max} soit mesurable et qu'il n'y ait pas de glissement à la paroi (Figure 2). Les équations s'écrivent:

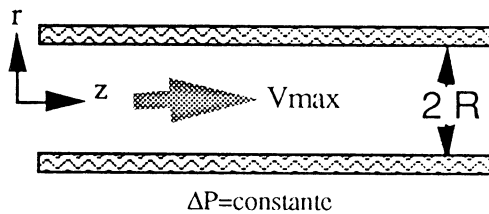


Figure 2 Schéma de l'écoulement.

$$\tau = \frac{r \Delta P}{2} \quad \text{III}$$

$$v(r=0) = V_{max} \quad \text{IV}$$

$$v(r=R) = 0 \quad \text{V}$$

où τ représente la contrainte tangentielle, ΔP la chute de pression correspondant à $-\frac{\partial P}{\partial z}$ qui est une constante à être déterminée dans ce cas et r le rayon variable entre 0 et $R = \frac{D}{2}$.

Pour compléter ce problème on doit donner la loi de comportement du fluide. On écrit cette loi sous forme générale unidimensionnelle:

$$\tau = \tau(\dot{\gamma}) \quad \text{VI}$$

où $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement qui est défini dans notre cas comme:

$$\dot{\gamma} = -\frac{\partial v}{\partial r} \quad \text{VII}$$

On signale que la valeur de $\dot{\gamma}$ sera toujours positive si le sens de l'écoulement est considéré positif. Les relations ci-dessus constituent un problème bien posé. Maintenant on cherche à le résoudre numériquement.

En prenant compte des conditions aux limites IV et V, on obtient par l'intégration de l'équation VII de 0 à R par rapport à r:

$$v(0) - v(R) = \int_0^R \dot{\gamma} dr = V_{max} \quad \text{VIII}$$

Il est clair que la solution analytique de cette intégration n'existe pas à moins que la loi de comportement VI soit analytiquement inversible. Parmi les lois analytiquement inversibles on peut citer par exemple, la loi de Casson^{[5],[6]} et la loi de puissance, ou bien la loi la plus

simple, celle d'un fluide newtonien. Pour des cas généraux, on se propose d'utiliser l'algorithme numérique suivant(Figure 3):

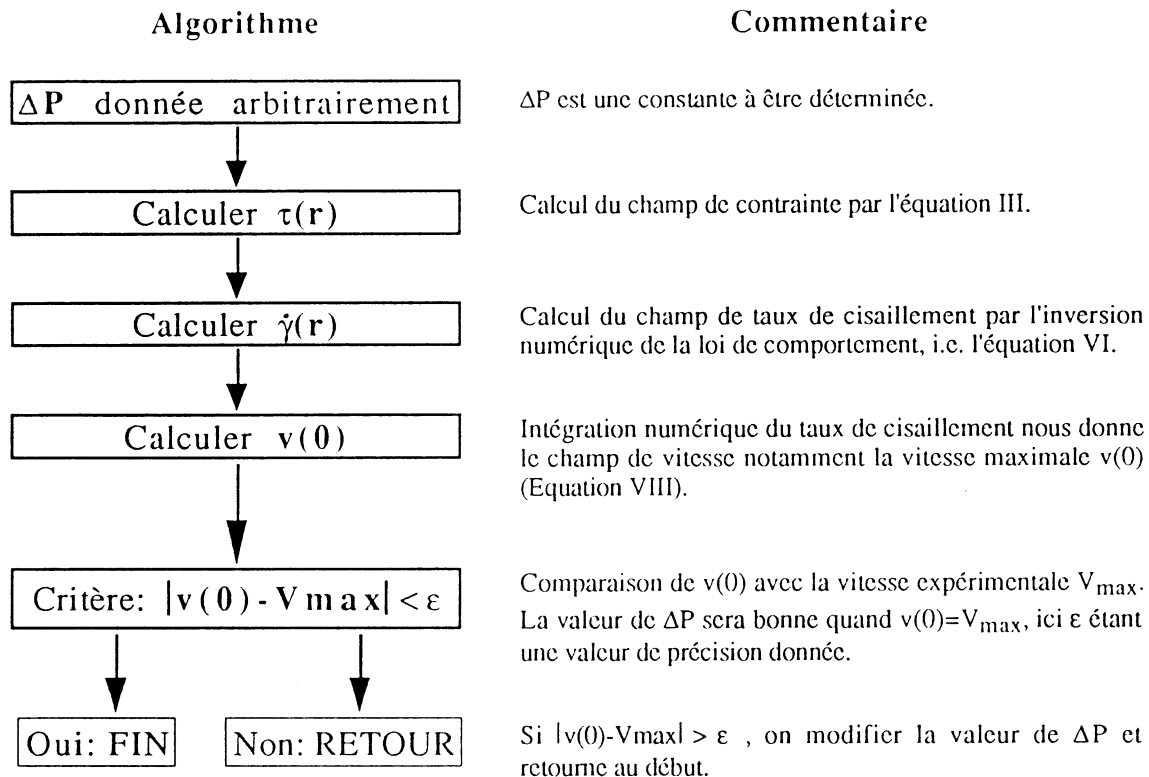


Figure 3 Algorithme numérique utilisé dans cette étude.

En effet cet algorithme consiste à résoudre une série d'équations ordinaires à une seule variable. Il est donc très facile de le mettre en oeuvre. La résolution est rapide et la précision peut atteindre celle de l'ordinateur, car la valeur de ϵ peut être arbitrairement choisie.

On remarque que cet algorithme n'est valable qu'à condition que les fonctions $\tau(\dot{\gamma})$ et $V_{max}(\Delta P)$ soient, pour un fluide et une géométrie donnés, toutes les deux monotones.

RESULTATS

Les mesures expérimentales, chez l'homme, par le vélocimètre à Doppler ultrasonore nous donnent le diamètre de l'artère radiale D et de la vitesse maximale d'écoulement V_{max} (Figure 1). On suppose que D soit constant(en fait, D présente une variation avec le temps de l'ordre de 1%) et que à chaque instant donné, le régime d'écoulement soit quasi-stationnaire. Les valeurs de D et V_{max} ont été injectés dans l'algorithme présenté ci-dessus pour déterminer les autres grandeurs mécaniques en utilisant les 14 modèles de loi de comportement du tableau 1. Les résultats numériques ont été comparés avec ceux obtenus pour un fluide newtonien de

viscosité de 4,2 cp. Il est particulièrement intéressant de présenter ici les résultats correspondant à deux valeurs critiques de V_{max} : 45 cm/s (phase systolique, fort écoulement) et 5 cm/s (phase fin systolique, faible écoulement).

a) $V_{max}=45$ cm/s; $D=0,4$ cm.

Tout d'abord on compare les profils des vitesses(Figure 4). On définit la différence relative δ entre un profil non-newtonien quelconque et le profil newtonien par:

$$\delta = \frac{\text{Max}[v_{NN}(r) - v_N(r)]}{V_{max}} \cdot 100\%$$

où $v_{NN}(r)$ représente la distribution de vitesse d'un fluide non-newtonien et $v_N(r)$ celle du fluide newtonien.

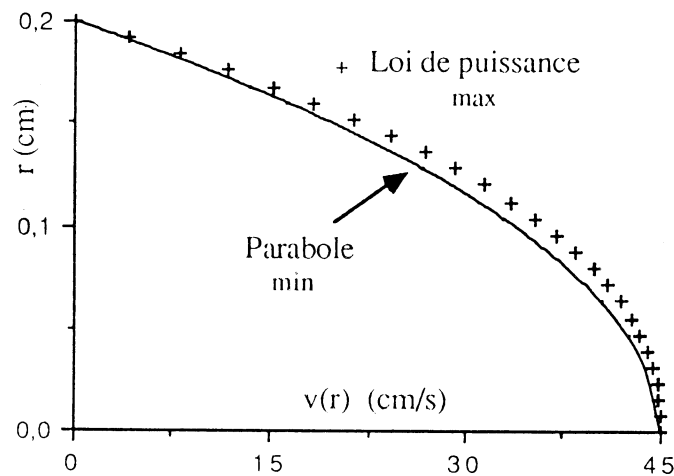


Figure 4 Deux profils des vitesses dans un écoulement fort. $V_{max} = 45$ cm/s. La parabole correspond au fluide newtonien et l'autre pour la loi de puissance qui est le profil le plus dilaté. Les profils pour les autres modèles étudiés se situent entre ces deux profils.

On constate que dans ce cas tous les profils non-newtoniens sont situés au dessus du profil newtonien. Mais la différence relative des vitesses δ reste petite, ayant une valeur maximale de 5,8% pour la loi de puissance à $r=0,128$ cm. Il est à signaler également qu'avec les modèles possédant une contrainte seuil(loi de Casson, loi de Charm et loi de Casson généralisée), les rayons critiques des zones plastiques calculés($R_c < 10^{-4}$ cm) sont complètement négligeables devant celui du vaisseau(Tableau 2).

En nous rendant compte de l'ordre des éventuelles erreurs expérimentales dans notre cas(>10%), nous pouvons dire que l'effet non-newtonien sur le profil des vitesses en cette phase de fort écoulement reste peu important.

Il est donc prévisible que l'augmentation du débit volumique des modèles non-newtoniens soit aussi limitée. On a la plus grande différence entre le débit de la loi de puissance et celui du modèle newtonien, soit 8%.

Tableau 2 Paramètres calculés dans un fort écoulement pour les différents modèles. $R=0,2 \text{ cm}$; $V_{\max}=45 \text{ cm/s}$.

Modèles	ΔP (dynes/cm ³)	Q_v (cm ³ /s)	$\dot{\gamma}_p$ (s ⁻¹)	η_a^* (cp)	Rc^{**} (cm)
Newton (4,2 cp)	189,0	2,81	450	4,2	
Powell-Eyring	169,6	2,88	467	3,68	
Powell-Eyring modifié	170,1	2,89	469	3,67	
Cross	164,0	2,86	462	3,58	
Cross simplifié	228,1	2,82	453	5,05	
Cross modifié	190,9	2,91	478	4,10	
Carreau	186,4	2,91	476	4,00	
Carreau-Yasuda	174,8	2,89	471	3,78	
Casson	201,1	2,85	460	4,40	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Casson généralisé	168,1	2,90	477	3,62	$7,6 \cdot 10^{-5}$
Charm	168,5	2,90	478	3,63	$3,7 \cdot 10^{-4}$
Sisko	169,5	2,90	476	3,65	
Loi de puissance	147,5	3,04	527	3,03	
Quemada	171,5	2,89	473	3,71	
Wang et al.	181,3	2,88	469	3,93	

*Viscosité apparente recalculée.

**Rayon critique de la zone plastique.

Si l'on regarde les taux de cisaillement pariétaux générés par les différents modèles, on voit que l'effet non-newtonien devient plus important. Toutes les valeurs sont supérieures à celle du modèle newtonien. C'est toujours la loi de puissance qui présente une augmentation maximale de 17%.

Les écarts entre les modèles continuent à croître au niveau de la chute de pression qui est proportionnelle à la contrainte à la paroi. Les valeurs de ΔP varient de 147,5 dynes/cm³ pour la loi de puissance, à 228,1 dynes/cm³ pour le modèle de Cross simplifié. Remarquons que cette chute de pression pour le fluide newtonien de viscosité de 4,2 cp est de 189,0 dynes/cm³. Cela signifie une variation de ΔP de -22% à +21% suivant le modèle utilisé.

On peut aussi comparer, pour les différents modèles, les valeurs de la viscosité apparente recalculées dans cet écoulement précis. On observe que ce paramètre est également très variable, 3,03 cp pour la loi de puissance et 5,05 cp pour le modèle de Cross simplifié.

Ces résultats numériques montrent que si l'effet non-newtonien est négligeable au niveau des profils des vitesses et du débit, cet effet devient significatif pour le taux de cisaillement pariétal, la chute de pression ainsi que la contrainte à la paroi.

b) $V_{\max}=5 \text{ cm/s}$; $D=0,4 \text{ cm}$

Il s'agit d'une phase d'écoulement faible. Les profils des vitesses générés par les modèles non-newtoniens se situent toujours au-dessus de la parabole (Figure 5). La différence relative des vitesses prédéfinie δ atteint 9% pour le modèle de Powell-Eyring modifié à $r=0,12 \text{ cm}$. Cela entraîne des augmentations maximales de débit volumique de 12% et de taux de

cisaillement pariétal de 22% par rapport au modèle newtonien. Les rayons critiques de la zone plastique pour les modèles à seuil sont toujours négligeables ($R_c \leq 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$).

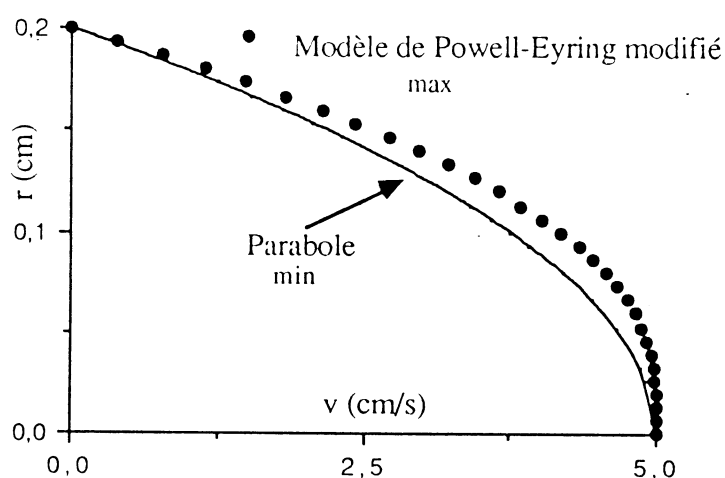


Figure 5 Profils des vitesses dans un écoulement faible. $V_{\max} = 5 \text{ cm/s}$. Le profil le plus dilaté est celui du modèle de Powell-Eyring modifié. Les profils pour les autres modèles étudiés se situent entre ces deux profils.

On constate également que la chute de pression et la viscosité apparente recalculée sont plus importantes pour les modèles non-newtoniens. La valeur de ΔP atteint $31,96 \text{ dynes/cm}^3$ pour le modèle de Cross modifié, soit 52% plus que celle du fluide newtonien de $4,2 \text{ cp}$.

Tableau 3 Paramètres calculés dans un faible écoulement pour les différents modèles. $R=0,2 \text{ cm}$; $V_{\max}=5 \text{ cm/s}$

Modèles	ΔP (dynes/cm^3)	Q_v (cm^3/s)	$\dot{\gamma}_p$ (s^{-1})	η_a^* (cp)	R_c^{**} (cm)
Newton (4,2 cp)	21,00	0,312	50,0	4,2	
Powell-Eyring	26,89	0,346	59,6	4,85	
Powell-Eyring modifié	28,06	0,350	61,1	5,00	
Cross	25,38	0,349	60,3	4,54	
Cross simplifié	27,99	0,324	52,9	5,39	
Cross modifié	31,96	0,343	59,3	5,82	
Carreau	30,96	0,344	59,4	5,62	
Carreau-Yasuda	28,62	0,347	60,2	5,15	
Casson	26,46	0,324	53,4	5,10	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Casson généralisé	26,10	0,333	56,3	4,89	$4,9 \cdot 10^{-4}$
Charm	24,60	0,324	53,7	4,74	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Sisko	26,04	0,332	56,1	4,90	
Loi de puissance	28,82	0,337	58,6	5,34	
Quemada	26,05	0,333	56,2	4,88	
Wang et al.	26,30	0,330	55,2	4,98	

*Viscosité apparente recalculée.

**Rayon critique de la zone plastique.

DISCUSSION ET CONCLUSION

Les calculs ci-dessus montrent que, dans un écoulement fort, la modification du profil des vitesses pour les différents modèles reste petite, par rapport à un fluide newtonien, ainsi que celle du débit volumique (<10%) quand la vitesse axiale au centre de la conduite est fixée. Mais le taux de cisaillement pariétal et la chute de pression présentent des différences considérables qui sont de l'ordre de $\pm 20\%$. Celles-ci correspondent aux différences entre les valeurs de viscosité apparente données par les différents modèles dans un écoulement réel.

Il est à signaler que les valeurs des paramètres des modèles ont été obtenues à partir des mesures de la viscosité apparente sanguine avec un viscosimètre rotatif où le taux de cisaillement est donné, quand l'entrefer de l'appareil est petit, quel que soit le fluide étudié. Par contre dans un écoulement de Poiseuille, le taux de cisaillement varie de 0 au centre du vaisseau à une valeur maximale à la paroi. Bien que le taux de cisaillement pariétal soit souvent pris comme référence, il ne correspond pas, en général, au taux de cisaillement du viscosimètre rotatif. La viscosité apparente dans l'écoulement artériel est donc, à priori, inconnue. L'utilisation d'un modèle de loi de comportement est nécessaire pour déterminer la chute de pression ou bien la contrainte pariétale.

Quand l'écoulement devient plus faible, l'effet non-newtonien s'accroît. Les résultats pour les modèles non-newtoniens s'éloignent de ceux d'un fluide newtonien. La différence de la chute de pression peut atteindre l'ordre de 50%. Cela représente la divergence des modèles à faible taux de cisaillement.

Nous remarquons que cette étude est destinée à estimer l'ordre de l'effet non-newtonien dans l'écoulement sanguin. Seules les valeurs moyennes de la viscosité de sangs normaux ont été utilisées. Il est prévisible que cet effet devrait être plus important chez certains malades atteints par le syndrome d'hyperviscosité.

Nous signalons qu'une seule condition aux limites a été traitée, c'est-à-dire le rayon et la vitesse maximale donnés. Il serait cependant intéressant d'étudier les écoulements sous d'autres conditions (exemple: le rayon et la chute de pression donnés qui est le cas de nombreuses recherches expérimentales in vitro).

REFERENCES

- [1] **Cho Y.I.; Kensey K.R.**
Effects of the non-newtonian viscosity of blood on flows in a diseased arterial vessel. Part 1: Steady flows. dans: Biorheology, 28, 241-262, 1991.
- [2] **Womersley J.R.**
Method for the calculation of velocity, rate of flow and viscous drag in arteries when the pressure gradient is known. dans: J. Physiol., 127, 553-563, 1955.
- [3] **Chien S.; Usami S.; Skalak R.**
Blood flow in small tube. dans: Handbook of Physiology, Circulation. Section on Microcirculation, edited by EM Renkin and C Michel. Bethesda, MD: Am physiol.Soc, p217, 1984.

- [4] **Stoltz J.F.; Gaillard S.; Niclause M.; Larcen A.**
Mesure de la viscosité sanguine à l'aide d'un viscosimètre rotatif à cylindres coaxiaux. dans: Ann. Biol.Clin. **33**, 153-161, 1975.
- [5] **Casson N.**
A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing-ink type. dans: Rheology of disperse System. ed. Mill, C.C., 84-104, Pergamon Press, (Oxford-New York) 1959.
- [6] **Fung Y.C.**
Biomecanics-Mecanical properties of living tissues. Springer-Verlag, (New York) 1981.
- [7] **Wang X.; Maurice G.; Kouitat R.; Lucius M.; Soltz J.F.**
Evaluation d'un modèle théorique a deux paramètres applicable aux propriétés rhéologiques du sang. dans: Hémorhéologie et agrégation érythrocytaire, E.M. Inter. vol. 3, 85-93, 1991.
- [8] **Wang X.; Maurice G.; Lucius M.; Stoltz J.F.**
Etude comparative des modèles rhéologiques applicables au sang: Influence des paramètres et approximation du taux de cisaillement dans un viscosimètre. dans: Innovation et Technologie en Biologie et Médecine. **10**, 367-382, 1989.

OPTIMISATION D'UN RHEOMETRE A CAPILLAIRE POUR L'ETUDE DES SAUCES DE COUCHAGE

J.P. FAURE, J. POUYET

Laboratoire de Mécanique Physique de Bordeaux I

Y. RABOT, F. VIDAL

Saint-Gobain Papier Bois Recherche

351, Cours de la Libération 33405 TALENCE Cédex

INTRODUCTION

L'amélioration de la production du matériau "papier" a entraîné l'augmentation des vitesses de marche des coucheuses industrielles qui atteignent aujourd'hui les 1000 m.mn⁻¹. De telles vitesses provoquent des vitesses de cisaillement de l'ordre de 10⁶ à 10⁷ s⁻¹ sous le racle de couchage.

Afin d'éviter un certain nombre de problèmes inhérents à la viscosité des saucés de couchage tels que la formation de stries sur la feuille ou un excès de dépôt, il est prépondérant pour les papetiers de connaître le caractère rhéologique de ces saucés avant leur utilisation industrielle. Pour cette raison, il est indispensable de tester les saucés de couchage en laboratoire afin d'évaluer leur comportement rhéologique pour de forts taux de cisaillement et pour des températures voisines de celles rencontrées sur les machines de production.

Si les rhéomètres de type Brookfield, Couette ou cône-plan sont limités à des vitesses de cisaillement assez faibles, le rhéomètre d'Ostwald plus communément appelé rhéomètre à capillaire constitue l'outil indispensable permettant de mesurer la viscosité des saucés de couchage dans des conditions proches de leur utilisation industrielle.

INFLUENCE DES DIMENSIONS DU CAPILLAIRE

En réalisant des mesures sur une sauce de couchage au comportement satisfaisant sur coucheuses industrielles, nous avons cherché à étudier différentes configurations géométriques du capillaire. Dix-neuf possibilités nous ont été offertes avec des longueurs diverses (de 1 à 100 mm) et des diamètres pouvant varier de 0,15 mm à 0,8 mm. Nous avons pu mettre ainsi en évidence l'influence du diamètre du capillaire (figures 1-a et 1-b) et de sa longueur (figures 2-a et 2-b) sur la courbe représentant la viscosité de la sauce testée en fonction de la vitesse de cisaillement. Tous ces essais ont été réalisés à température ambiante (25°C).

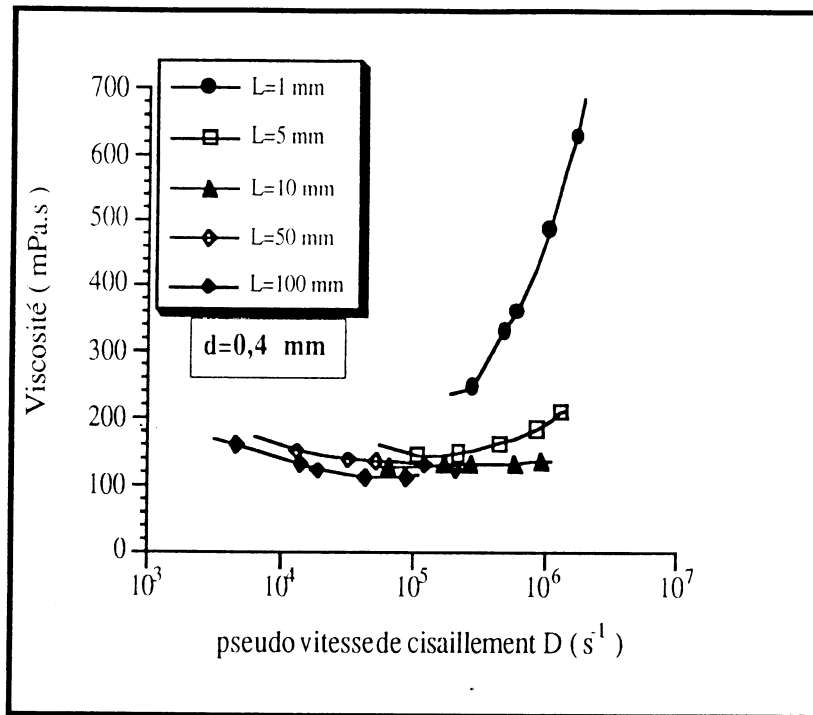


Figure 1-a

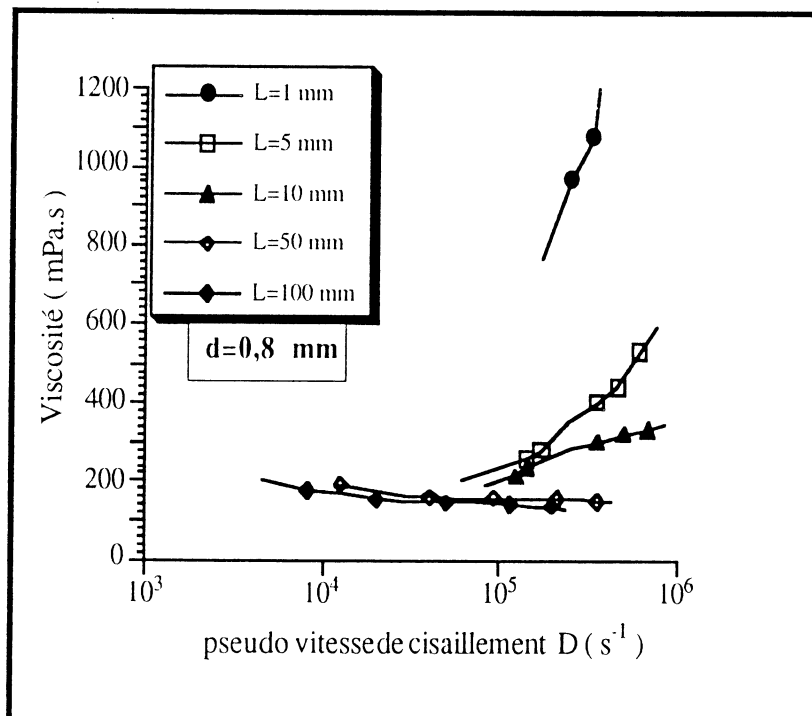


Figure 1-b

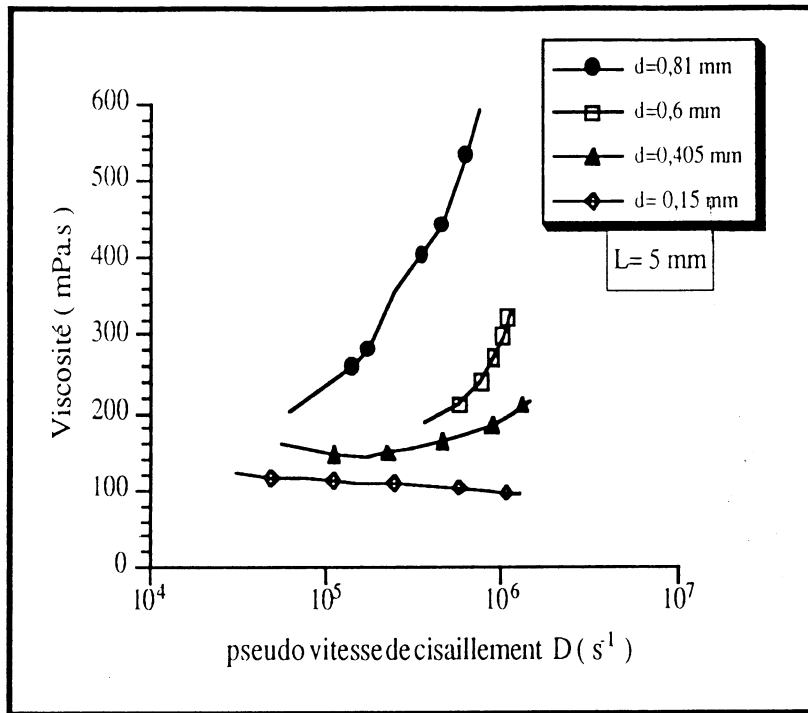


Figure 2-a

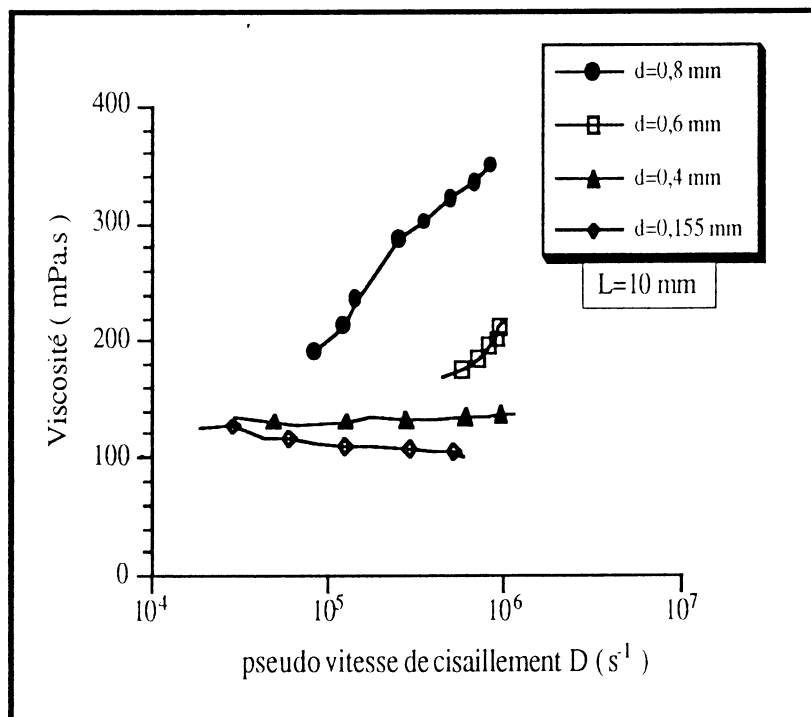


Figure 2-b

Pour la même sauce de couchage et des conditions identiques en température, nous découvrons des comportements rhéologiques différents suivant les dimensions du capillaire utilisé. En effet, nous avons à faire soit à un comportement rhéofluidifiant, soit dilatant. De plus, les figures 1-a et 1-b révèlent que la viscosité du fluide croît avec le diamètre du capillaire;

par contre, comme le montrent les figures 2-a et 2-b, elle décroît lorsque sa longueur augmente. Nous avons pu corrélérer cet artéfact au facteur de forme du capillaire c'est à dire au rapport de la longueur au diamètre. Ainsi, nous avons trouvé, pour des capillaires de 5 mm et 10 mm de longueur, une valeur critique égale à 30 pour ce rapport. Celui-ci repère la frontière entre un caractère rhéofluidifiant ($L/d \geq 30$) et dilatant ($L/d \leq 30$).

De telles diversités dans le comportement rhéologique et dans les valeurs des viscosités montrent que les mesures "brutes" faites au rhéomètre à capillaire sont inexploitable en l'état et peuvent conduire à des conclusions fausses quant au comportement rhéologique de la sauce.

CORRECTION DES MESURES

Afin de rendre la viscosité de la sauce de couchage indépendante de la géométrie du capillaire, un certain nombre de corrections doivent être appliquées sur les mesures que l'on dénommera, par la suite, "mesures brutes". On examinera successivement la correction des effets d'entrée du capillaire, la correction des effets de glissement à la paroi et la correction de fluide non newtonien dite de RABINOWITSCH.

CORRECTION DES EFFETS D'ENTREE

La différence de diamètre entre le capillaire et le tube qui amène le liquide testé à son entrée modifie le profil des vitesses et la distribution des contraintes de cisaillement : l'écoulement est à ce endroit en régime turbulent. Il redevient laminaire à l'intérieur du capillaire à partir du moment où le profil des vitesses est à nouveau parabolique. Pour cette raison, les mesures caractérisées de "brutes" pour des capillaires de longueur 1 mm sont à prendre avec précaution car l'écoulement peut toujours être en régime turbulent à la sortie du capillaire.

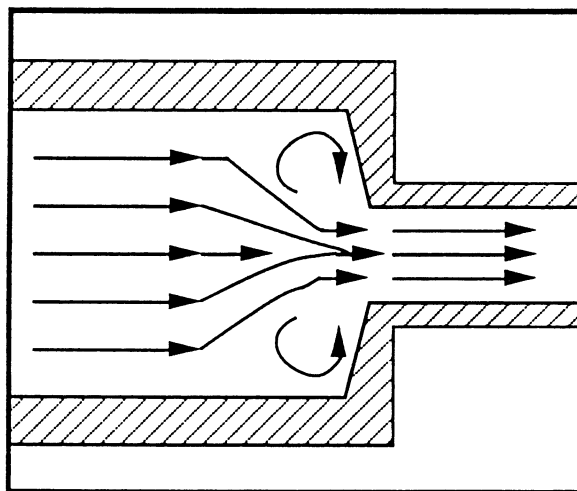


Figure 3 : Ecoulement à l'entrée du capillaire

Ce phénomène peut être quantifié par une chute de pression à l'entrée du capillaire dite perte de pression d'entrée. Alors, la pression totale P exercée sur le liquide expérimenté dans le réservoir c'est à dire celle lue directement au manomètre peut être découpée en deux composantes [1], soit :

$$P = P_e + P_u$$

où P_e représente la perte de pression d'entrée associée à la turbulence de l'écoulement et P_u la chute de pression nécessaire à maintenir un écoulement visqueux dans le tube.

Ce dernier terme est proportionnel à la longueur du capillaire et s'annule quand la longueur du capillaire tend vers zéro. Par contre, pour un débit et un diamètre de capillaire donnés, la perte de pression d'entrée reste constante. Celle-ci peut être déterminée assez facilement de manière expérimentale en utilisant trois capillaires de longueurs différentes mais de même diamètre. Au moyen de la courbe de BAGLEY qui représente la pression P en fonction du rapport de forme L/d à gradient de cisaillement constant, nous obtenons cette perte de pression d'entrée en extrapolant la droite obtenue vers les faibles valeurs de L/d [2].

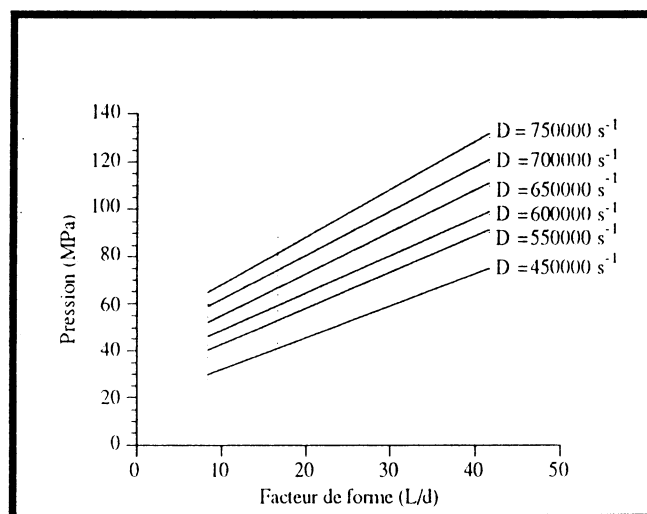


Figure 4 : Représentation de BAGLEY

CORRECTION DES EFFETS DE GLISSEMENT

Quand un fluide contenant des particules solides en suspension s'écoule à travers un tube cylindrique, les particules ont tendance à migrer de la paroi du tube vers son centre : c'est l'effet FAHRAEUS [3] (voir la figure 5).

Il en découle une concentration de particules plus faible au voisinage de la paroi. Cette région a donc une viscosité plus faible que le reste de la suspension, ce qui a pour effet d'induire un glissement à la paroi. Une conséquence directe du glissement est de provoquer un débit plus fort à travers le capillaire comparativement à celui qui existerait s'il n'y avait pas de glissement. De ce fait, la valeur de la pseudo vitesse de cisaillement devient fautive et une correction qui tient

compte de ce phénomène doit être envisagée [4].

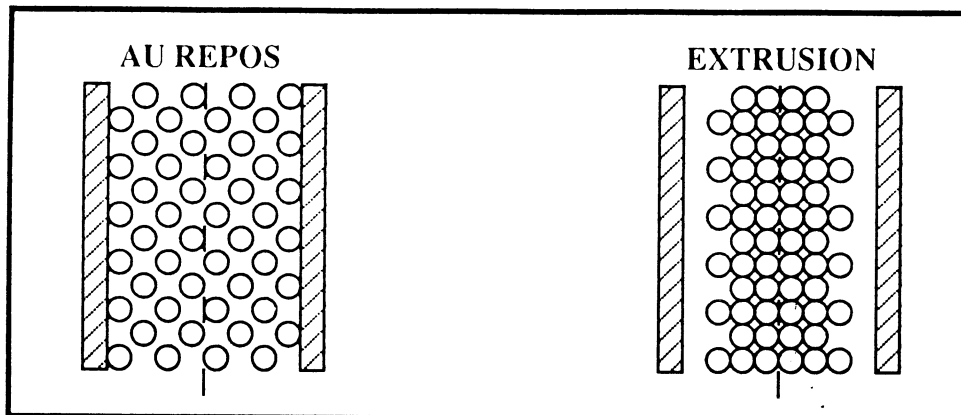


Figure 5 : Concentration radiale des particules dans un tube

CORRECTION DE RABINOWITSCH

Si le fluide est newtonien et si D représente la vitesse de cisaillement réelle du fluide, le rhéogramme $\log \tau = f(\log D)$ donne le comportement du fluide. Par contre, si le fluide est non newtonien (en particulier, dilatant ou rhéofluidifiant), D représente une pseudo-vitesse de cisaillement. Par conséquent, il faut modifier cette valeur afin de rendre compte de la vraie vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) par l'intermédiaire de la relation [5] :

$$\dot{\gamma} = \frac{3.n + 1}{4.n} . D$$

où n représente l'indice d'écoulement du fluide.

Pour la sauce de couchage testée, nous trouvons une valeur de 0,83 pour cet indice d'écoulement.

RESULTATS ET COMMENTAIRES

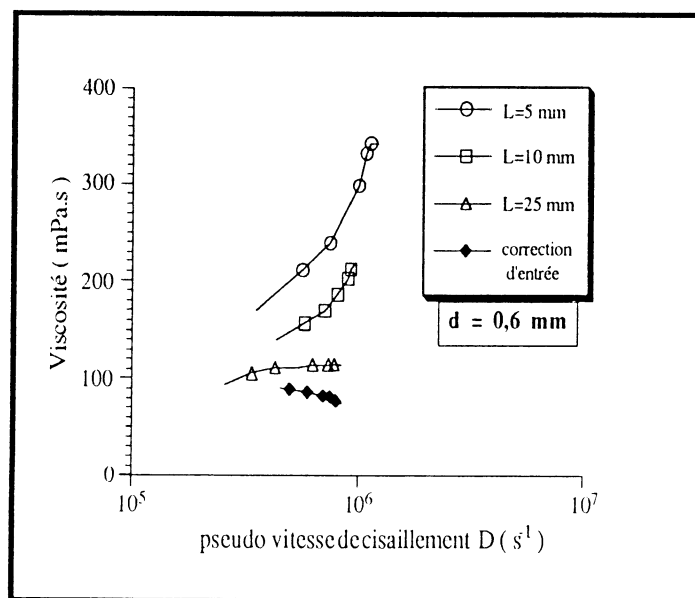


Figure 6 : Correction des effets d'entrée

Sur la figure 6 qui représente la viscosité corrigée des effets d'entrée en fonction de la pseudo vitesse de cisaillement, nous observons que les différentes courbes obtenues à partir des mesures brutes se regroupent sensiblement. Il est à noter que cette figure a été obtenue en appliquant la correction des effets d'entrée sur les capillaires de 0,6 mm de diamètre. Il est maintenant possible de définir clairement le caractère rhéologique de la sauce étudiée : elle est rhéofluidifiante.

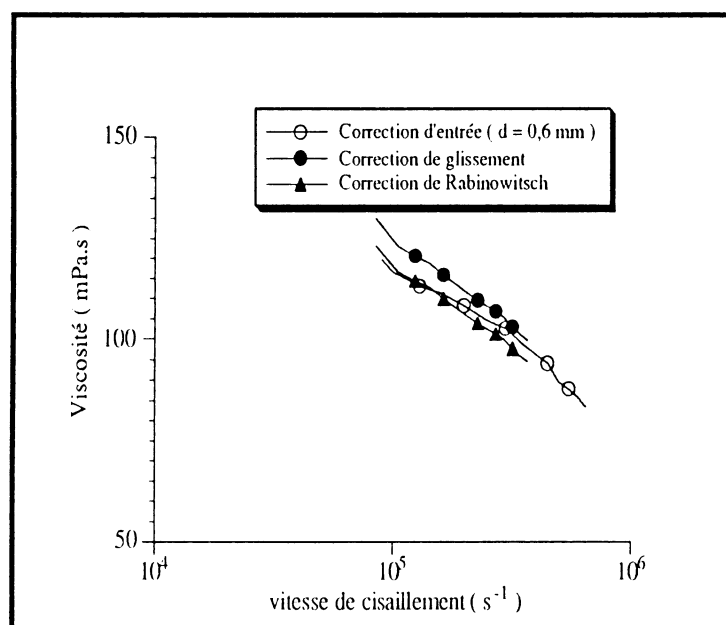


Figure 7

La figure 7 permet de comparer les trois corrections que nous avons appliquées. A son examen, nous constatons que les viscosités corrigées des effets de glissement sont translâtées vers des valeurs plus fortes mais dans de faibles proportions (quelques mPa.s). Des constatations identiques sont réalisées pour la correction de Rabinowitsch. En effet, les viscosités corrigées sont translâtées de quelques mPa.s vers des valeurs plus faibles.

Il est désormais possible d'examiner l'influence de la température sur la viscosité des sauces de couchage. La figure 8 qui montre l'influence de la température sur la viscosité ont été réalisées après avoir appliqué les corrections précédemment citées. Nous constatons que, sur la plage de températures étudiées, il est possible d'adappter une loi de type Arrhénius [8] :

$$\eta = A e^{\frac{B}{T}}$$

Cette loi corrolle bien les valeurs de la viscosité sur la gamme de température choisie.

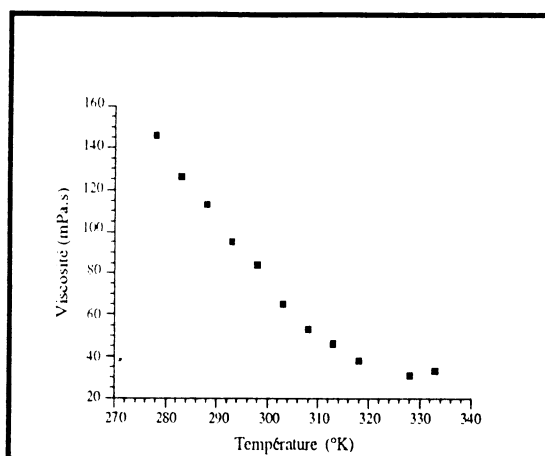


Figure 8

CONCLUSIONS

En utilisant la rhéométrie par capillaire, nous avons mis en évidence l'importance de la géométrie du capillaire qui peut faire apparaître un même fluide paraître avoir un comportement rhéofluidifiant ou dilatant. Les corrections nécessaires ont par conséquent été examinées pour connaître le rhéogramme vrai du fluide testé.

Parmi les corrections examinées, c'est la correction des effets d'entrée qui est la plus importante quant à la modification des mesures dites "brutes". En effet, elle donne des rhéogrammes indépendants de la géométrie des capillaires. La correction des effets de glissement à la paroi qui permet de s'affranchir de l'effet Fahraeus et la correction de Rabinowitsch qui permet d'accéder à la vraie vitesse de cisaillement à la paroi n'opèrent que des translations peu importantes des valeurs des viscosités. Il est à noter, en outre, que toutes ces corrections dépendent de la nature du fluide expérimenté [1], [6] et [7] et qu'il est, par conséquent, impossible d'établir une valeur universelle des coefficients correctifs.

Une étude en température nous a permis de confirmer que celle-ci était un facteur prépondérant sur la viscosité des sauces de couchage et d'établir une loi de type Arrhénius afin de prévoir ces variations.

Pour une application industrielle ultérieure qui sera le traitement de mesures brutes sur d'autres sauces de couchage au centre de recherche de Saint-Gobain Papier Bois, l'application de la correction des pertes d'entrée semble suffisante pour savoir si une sauce posera des problèmes sur les coucheuses industrielles. Néanmoins, l'utilisation d'un seul capillaire et la détermination d'une seule mesure à pression fixée sont tout à fait insuffisantes pour obtenir des résultats et des conclusions convenables.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] KURATH S.F. et LARSON W.S.; Tappi 54 (9); (1971).
- [2] BAGLEY E.B.; J. Appli. Phys. 28; (1957).
- [3] OLDROYD J.G.; dans "Rheology" (F.R. EIRICH, ed); New York, Academic Press, volume 1; (1956).
- [4] JASTRZEBSKI Z.D.; Ind. Eng. Chem. Fundamentals 6 (3); (1967).
- [5] RABINOWITSCH B.; Z. Phys. Chem. 1, 145 A; (1929).
- [6] SESHADRI V. et SUTERA S.; Trans. Soc. Rheol. 14; (1970).
- [7] KURATH S.F.; Tappi 73 (9); (1990).
- [8] ADALBERT L.; Rapport de D.E.A. de Mécanique du Laboratoire de Mécanique Physique; (1992).

MIGRATION RADIALE DES SUSPENSIONS DILUEES - VISUALISATION D'ÉCOULEMENT

P. MONDJIAN, F. RABIAI, M. RENAUD

Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (URA 1100 CNRS)
Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques
B.P. 65 - 38402 SAINT MARTIN D'HERES

RESUME

Les suspensions de pâte à papier diluées en écoulement dans des tubes de quelques millimètres de diamètre subissent un classage par taille. Ce comportement qui n'est pas propre aux fibres papetières est communément appelé chromatographie hydrodynamique capillaire (CHP).

L'analyse visuelle sur enregistrement vidéo des échantillons de pâte apparaissant à des temps de passage croissants montre sans ambiguïté que les fibres les plus longues se déplacent dans le tube à une vitesse voisine du double de la vitesse débitante alors que les éléments les plus fins se déplacent à une vitesse voisine de celle-ci.

Cette différence de vitesse est une conséquence des accélérations radiales, axiales et tourbillonnaires que subissent les flocs en suspension dûes d'une part aux forces de gravité d'autre part aux forces de frottements exercées par le fluide en écoulement à leur périphérie.

INTRODUCTION

Les propriétés rhéologiques de la pâte à papier sont encore mal connues en raison de la complexité des mécanismes de son écoulement, dûe à la présence de deux phases: les fibres et l'eau.

La formation de structures réticulées de fibres ou "flocs", d'autant plus importante que la concentration en fibres est élevée, introduit de grandes hétérogénéités locales au sein de l'écoulement.

L'écoulement présente donc plusieurs régimes, auxquels correspondent différents comportements de la suspension de fibres, qui ne peuvent être décrits par un modèle rhéologique d'ensemble.

Forgacs et al [1] décrivent trois régimes d'écoulement classés selon l'intensité du frottement relative à celle du fluide porteur aux mêmes débits, figure 1:

- régime dit "piston" caractérisé par une intensité élevée
- régime "intermédiaire" caractérisé par une réduction de frottement
- régime turbulent ayant un comportement newtonien.

A chacun des régimes est associé un modèle rhéologique qui caractérise le comportement de la suspension.

Un modèle dit de cisaillement caractérise l'écoulement en bloc du réseau de fibres, celui ci est considéré par Mayer [2] comme un solide élastique homogène et linéaire.

Bertel [3] propose un modèle rhéologique qui tient compte de la répartition des fibres au sein de l'écoulement en régime intermédiaire, qui comprend deux zones:

- une zone proche de la paroi formée par un anneau liquide dont le comportement est newtonien.

- l'autre zone, au coeur de l'écoulement, est constituée par la suspension dans laquelle le cisaillement est faible. Elle se comporte comme un fluide pseudo-plastique.

Les suspensions de pâte à papier en milieu faiblement concentré en écoulement dans des tubes de quelques millimètres de diamètre subissent un classage par taille [4,5]. Ce comportement qui n'est pas propre aux fibres papetières, est communément appelé chromatographie hydrodynamique capillaire (CHP). Ce qui est caractéristique des fibres papetières est que l'effet CHP est observable dans des tubes dont le diamètre est cent à mille fois supérieur aux conditions habituelles de la CHP qui ne s'appliquent qu'à des particules microniques [6].

En faisant circuler dans un tube de 4mm de diamètre une injection de suspension de pâte à papier dans un écoulement continu d'eau, on réalise une séparation axiale fibres-particules de CaCO₃ et un classage par taille des fibres.

Ce procédé de séparation et de classage par effet hydrodynamique peut trouver une application dans la récupération sélective des particules entraînées avec les eaux d'égouttage à travers la toile de machine au cours de la formation de la feuille.

Le but de cette étude est de connaître le mécanisme de fractionnement intervenant pendant le parcours de la suspension dans le tube. Nous avons donc réalisé un montage qui nous permet de visualiser le mouvement des fibres lors de l'écoulement.

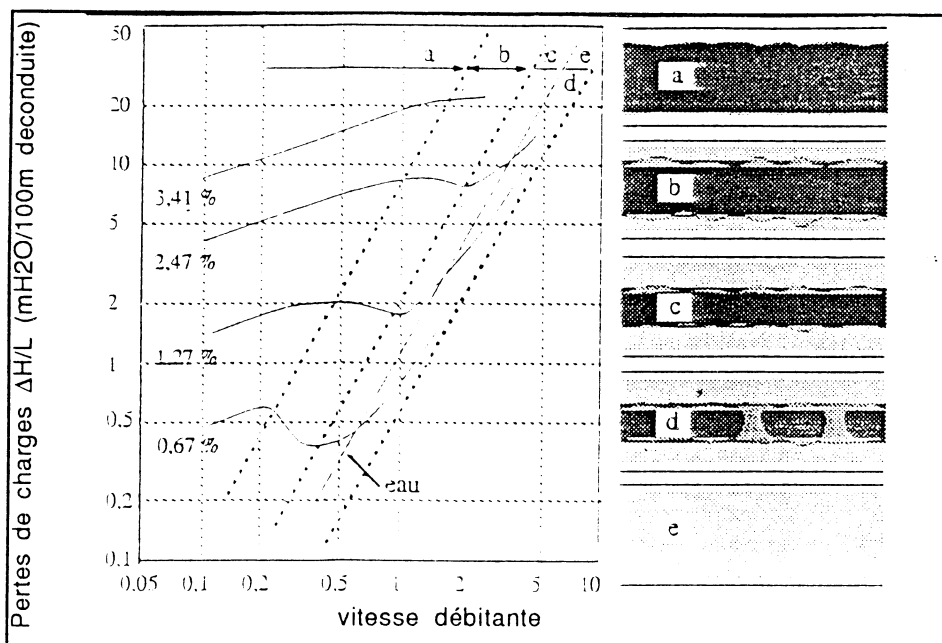


figure 1

MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental ayant servi à ces travaux est schématisé sur les figures 2 et 3, il est constitué :

- d'un tube cylindrique en verre d'une longueur de 5m et d'un diamètre intérieur de 4mm
- d'un chariot mobile sur lequel sont montés le camescope, le système optique d'agrandissement et la lampe d'éclairage. Le déplacement du chariot est asservi à la vitesse de déplacement des floes.
- d'un système optique d'agrandissement, figure 4.
- d'une seringue pour l'injection des échantillons de pâte à papier.

Deux types d'essais sont effectués :

1 - Séparation axiale fibres-particules de CaCO₃

Le camescope placé en sortie du tube permet de visualiser le passage des deux composants du mélange. L'observation a été conduite sur des suspensions de pâte kraft de résineux à °SR 39 et de pâte kraft de feuillus à °SR 43. Les essais portent sur de la pâte non

classée, de la pâte classée au Mac Nett sur tamis 20 et sur tamis 150. Les particules de CaCO_3 sont du type DURCAL 2 de diamètre statistique moyen de $3 \mu\text{m}$. La concentration de fibres du mélange a été variée de $C=1\text{g/l}$ à $C=2,5\text{g/l}$, celle de CaCO_3 a été maintenue à $C=0,5\text{g/l}$. Les quantités injectées varient suivant le point d'injection ; 1 à 3ml pour une longueur de tube de 5m et 5 à 10ml pour une longueur de 13m. Cette dernière comprend le tube horizontal transparent et la tuyauterie souple le reliant au robinet d'alimentation en eau courante. Le nombre de Reynolds a été varié de 280 à 4800.

2 - Suivi optique des mouvements de fibres en écoulement

Dans le but d'expliquer le phénomène de classage observé, les mouvements des fibres en écoulement ont été filmés en suivant le déplacement d'une injection de suspension de pâte. L'observation a été conduite sur des suspensions de pâte kraft de résineux à °SR 39 et 80, de la pâte kraft de résineux à °SR 70, ce qui permet grâce à la présence de fines d'avoir un spectre de tailles de particules mieux réparti. Les essais portent sur de la pâte classée, d'un mélange de pâte classée au Mac Nett sur tamis 20, sur tamis 65 et sur tamis 150. Les concentrations de fibres ont été variées de $0,5\text{g/l}$ à 8g/l . Les nombres de Reynolds utilisés correspondent aux régimes d'écoulement laminaire et transitoire.

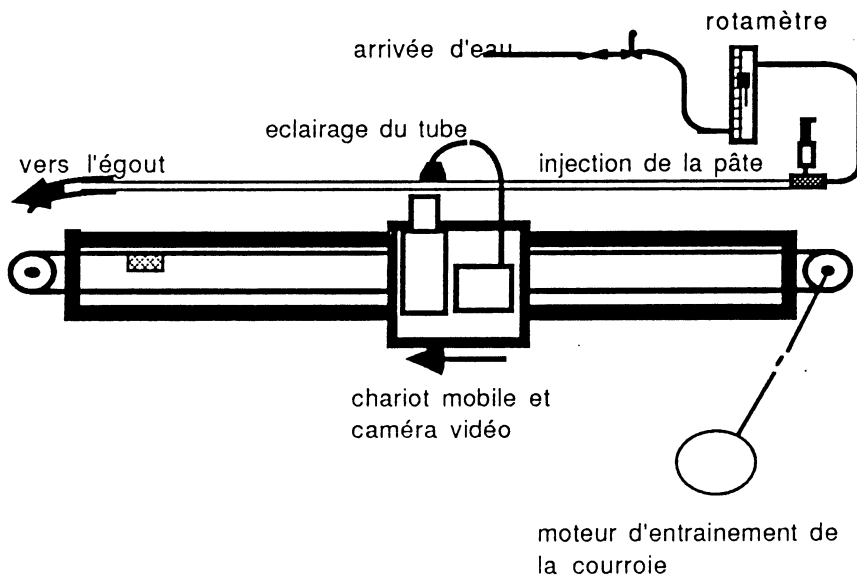


Figure 2 : Banc d'essais du suivi d'écoulement par caméra vidéo

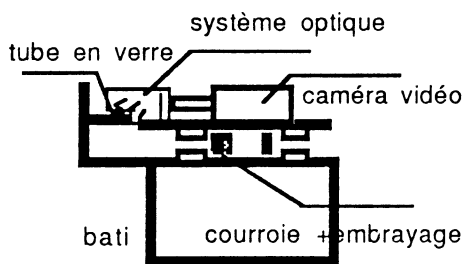


figure.3 : vue de coté du banc d'essais

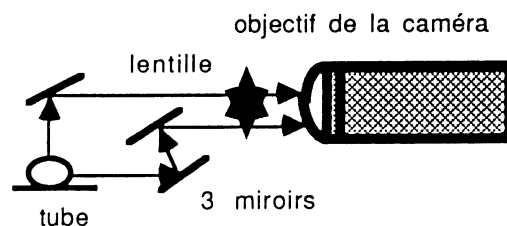


figure 4 : système optique à 3 miroirs

RESULTATS ET DISCUSSION

1 - Etude en fonction de la vitesse d'écoulement

Les essais effectués à faible vitesse d'écoulement ($0,07 \text{ m/s}$ - $0,3 \text{ m/s}$) montrent qu'il n'y a pas de séparation axiale du mélange de fibres et charges. La photographie, figure 5, montrant le passage de la suspension fait apparaître la présence simultanée des fibres et des charges.

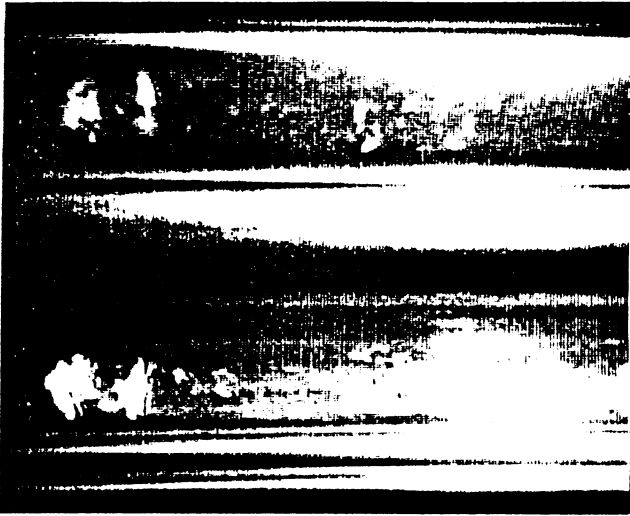
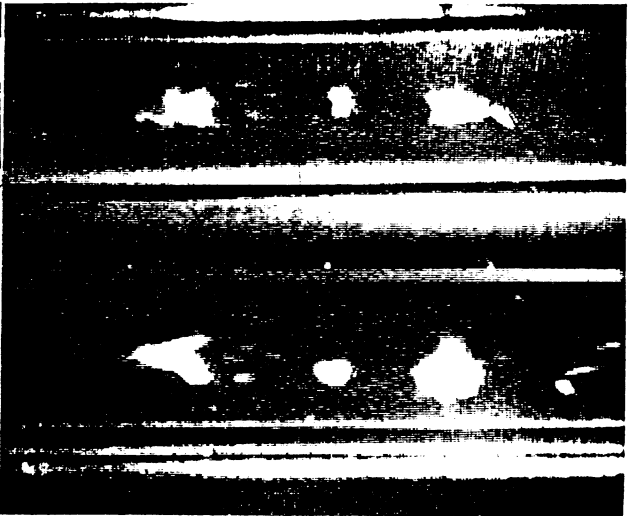


figure.5. Photographie du passage du mélange fibres-charges



6.1. Agrégats de fibres de feuillus en début du pic de sortie

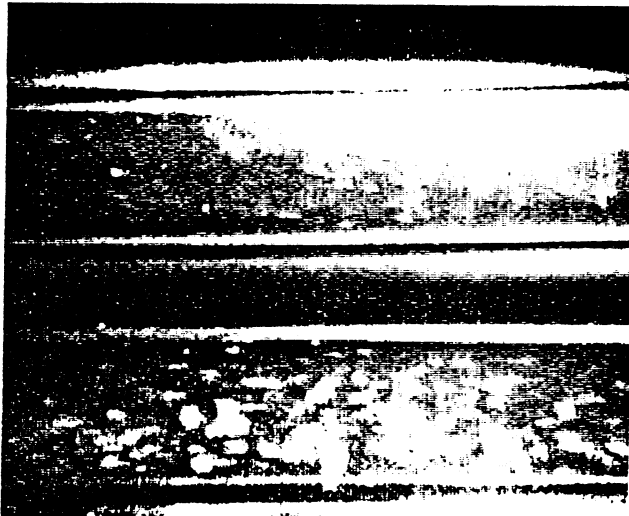


6.2. Mélange de fibres dispersées-CaCO3 en fin de pic de sortie.

figure.6. Photographies d'une séparation partielle du mélange.



7.1 Fibres longues en début du pic de sortie.



7.2 Fibres courtes en milieu du pic de sortie.

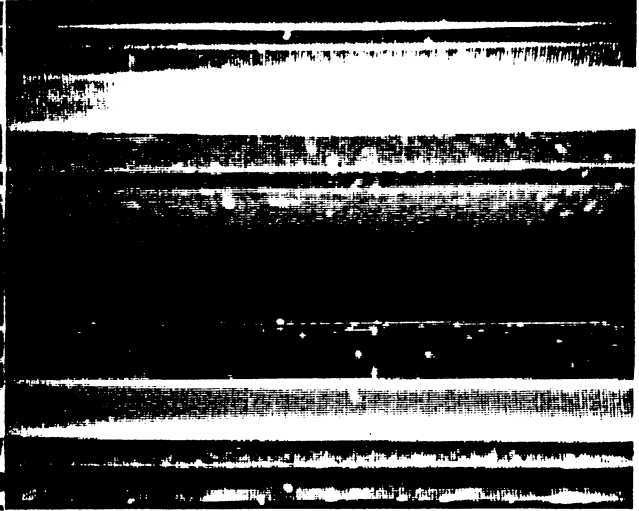


7.3 Suspension de CaCO3 en fin du pic de sortie.

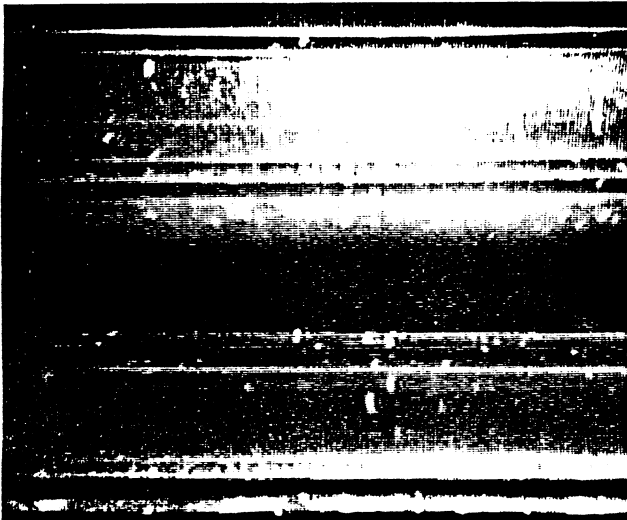
figure.7. Photographies de la séparation des trois constituants du mélange



8.1. Suspension en début du pic de sortie.



8.2. Suspension en milieu du pic de sortie.



8.3. Suspension en fin du pic de sortie.

figure.8. Photographies de la répartition d'un échantillon de CaCO_3 en écoulement laminaire.

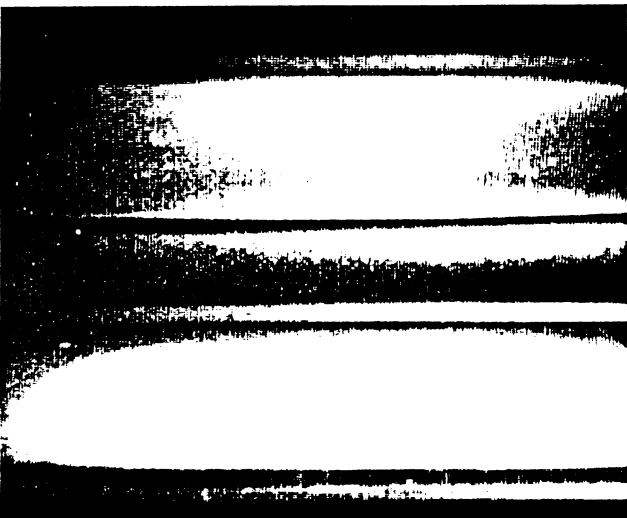


figure.9. Photographie de la répartition d'un échantillon de CaCO_3 en écoulement transitoire

En augmentant la vitesse d'écoulement dans une fourchette de 0,3 m/s à 0,6 m/s, on réalise une séparation partielle des deux constituants du mélange. Une partie des fibres du mélange parvient à la sortie du tube sans particules de CaCO_3 autour, la fraction restante arrive en même temps que les charges, figure 6.

Au delà de 0,6 m/s, ce qui représente un régime d'écoulement transitoire, une séparation quasi totale des fibres et des charges est obtenue.

La séparation des mélanges composés de fibres longues et de fines et ceux de fibres longues-fines et des charges dépend également de la valeur de la vitesse d'écoulement. Cependant, en raison de la taille des fines (longueur $< 0,30$ mm) la séparation fines-charges est moins franche que celle des fibres et charges. Néanmoins, lors d'un essai réalisé avec une vitesse débitante de 1,25 m/s, une séparation appréciable des trois composants du mélange est obtenue. Les photographies de la figure 7 font apparaître respectivement les passages à des temps croissants des fibres longues, des fines et des charges.

2 - Influence de la concentration de fibres sur la séparation

La concentration de fibres dans la suspension du mélange est un facteur important dans le mécanisme de séparation. L'accroissement de la concentration de fibres entraîne une réduction de l'espace de mouvement de la fibre, ce qui entraîne une plus forte probabilité d'accrochages entre fibres [7]. Mason [8] conclut, dans ce cas, que les fibres qui entrent fréquemment en collision flocculent inévitablement par enchevêtrement mécanique.

La taille des floccs ainsi formés peut atteindre des dimensions de l'ordre d'une à deux fois la longueur d'une fibre [9], ce qui est relativement important par rapport au diamètre du tube utilisé.

Dans les conditions de nos essais, un flocc d'une taille de 3 à 4 mm constitue un obstacle à tout passage de particules à travers le film liquide entre la paroi du tube et le flocc ; cet état est préjudiciable au mécanisme de fractionnement et de séparation fibres-particules de CaCO_3 .

C'est ce que nous avons vérifié en injectant pour un même débit d'écoulement deux mélanges dont l'un est moins concentré que l'autre. Dans le cas d'une concentration de fibres $C = 2,4$ g/l les particules de CaCO_3 sont piégées entre les floccs. En diminuant la concentration à $C = 1,2$ g/l, on réduit la taille des floccs ce qui permet aux particules de CaCO_3 de s'échapper vers l'arrière de la colonne de suspension en passant par l'espace annulaire floccs-parois du tube.

Remarque :

Le phénomène de séparation fibres-charges et fibres-fines par chromatographie hydrodynamique est un mécanisme lent, il nécessite une longueur de tube suffisante pour aboutir à un résultat notable. Ceci est surtout vrai quand la vitesse d'écoulement est faible et la quantité injectée est élevée.

3 - Mécanisme de séparation

Pour pouvoir avancer une explication à ce phénomène de séparation, on a visualisé l'écoulement des fibres et des charges en les injectant séparément.

3.1 - Répartition radiale des fibres et des charges en fonction de la vitesse d'écoulement

3.1.1 - Régime d'écoulement laminaire

En plaçant le camescope à 4,5 mètres du point d'injection de la suspension de CaCO_3 on voit apparaître au début une mince veine fluide de suspension de CaCO_3 assez concentrée, figure 8. Au fur et à mesure que l'échantillon avance, le diamètre de la veine s'élargit tout en diminuant de concentration, il recouvre presque la totalité du diamètre du tube vers l'extrémité arrière du bouchon.

L'analyse visuelle des photographies du passage de la suspension de CaCO_3 fait apparaître un décalage du centre du noyau de la suspension par rapport à l'axe du tube. Ce décalage est dû à

l'effet de la pesanteur, les particules de CaCO_3 plus denses que le fluide porteur sédimentent progressivement vers le bas du tube.

Cette même sédimentation se retrouve à différents degrés dans l'écoulement des échantillons de suspension de fibres.

A débit nul, les fibres reposent sur la paroi inférieure du tube ; en écoulement les fibres ont tendance à migrer vers le centre du tube, zone où le taux de cisaillement est plus faible.

La présence des particules de CaCO_3 dans un écoulement en régime laminaire ne perturbe pas le champ des vitesses et n'engendre pas de mélangeage des couches fluides. De ce fait, dans un profil parabolique de vitesse, les particules de CaCO_3 se déplacent à des vitesses relatives à leurs positions radiales.

Il s'ensuit une répartition radiale non homogène de la suspension, dans ce cas là, en présence de fibres une partie des particules de CaCO_3 sort forcément en même temps que certaines fibres. La séparation axiale fibres-charges n'est que partielle.

3.1.2 - Régime d'écoulement transitoire

La vitesse d'écoulement limite au delà de laquelle le mélangeage des couches fluides est total est d'environ 0,66 m/s, ce qui correspond à un nombre de Reynolds de 2640. Nous constatons ce mélangeage quelque soit la distance qui sépare le point d'injection du point d'observation.

La photographie de la figure 9 représente l'écoulement d'une suspension de CaCO_3 à une vitesse débitante de 0,72 m/s, la suspension est répartie sur toute la section du tube.

Lors d'une injection du mélange fibres-particules de CaCO_3 , les fibres et les amas de fibres migrent radialement vers le centre du tube et prennent ainsi une vitesse voisine du double de la vitesse débitante. Tandis que les charges, du fait de leur répartition homogène dans la section du tube, se déplacent à une vitesse moyenne proche de la vitesse débitante.

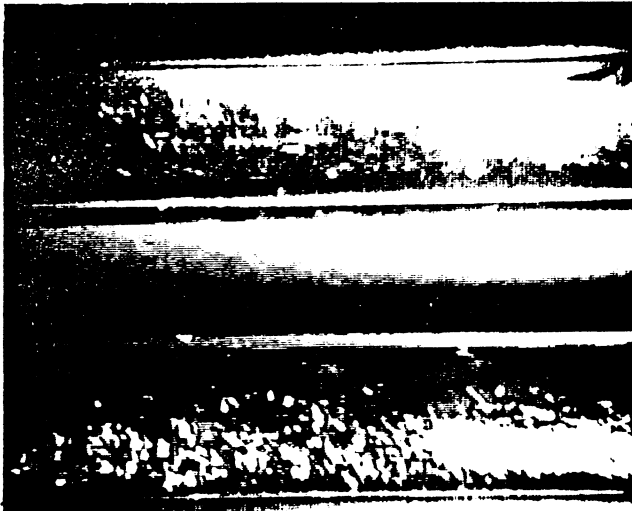
Au bout de 2 à 3 mètres de parcours, la séparation axiale fibres-charges atteint un stade très avancé. En sortie du tube, on voit passer en premier la quasi totalité des fibres suivies quelques secondes plus tard par le bouchon de suspension de CaCO_3 .

4 - Phénomène de classage observé

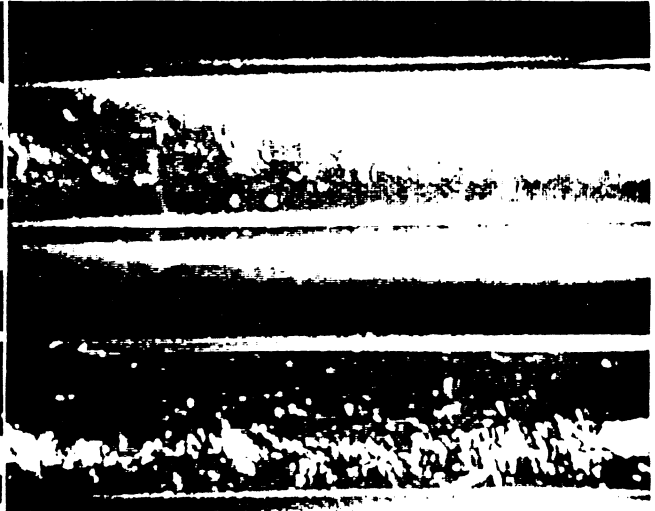
Dans les conditions de l'expérience, les agrégats de fibres se déplacent à une vitesse supérieure à la vitesse débitante. Ils sont principalement animés de deux mouvements annexes l'un vertical tend à les faire chuter vers la paroi inférieure du tube, ils sont alors ralentis mais leur partie supérieure étant soumise au frottement du liquide ils sont ramenés vers l'axe et il s'ensuit une accélération. On observe donc des fluctuations périodiques de la vitesse de déplacement axiale.

Les photographies de la figure 10 illustrent les différentes phases d'un cycle périodique des fluctuations de vitesse de déplacement des floes.

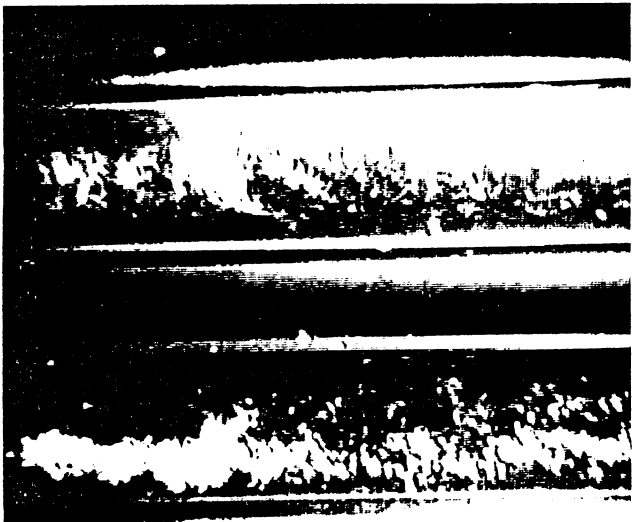
Sous l'effet de ces mouvements les éléments les plus fins constituant chaque floe sont libérés à sa périphérie, c'est à dire entre le floe et la paroi, dans un domaine où la vitesse de liquide est inférieure à la vitesse débitante. Les éléments ralentis passent à l'arrière du floe où sous l'effet de mouvements de recirculation, engendrés par la présence de floes, ils reprennent position dans un domaine où la vitesse d'écoulement est voisine du double de la vitesse débitante, ils rejoignent alors la partie arrière du floe d'où il leur est impossible de repasser à l'avant du bouchon de fibres.



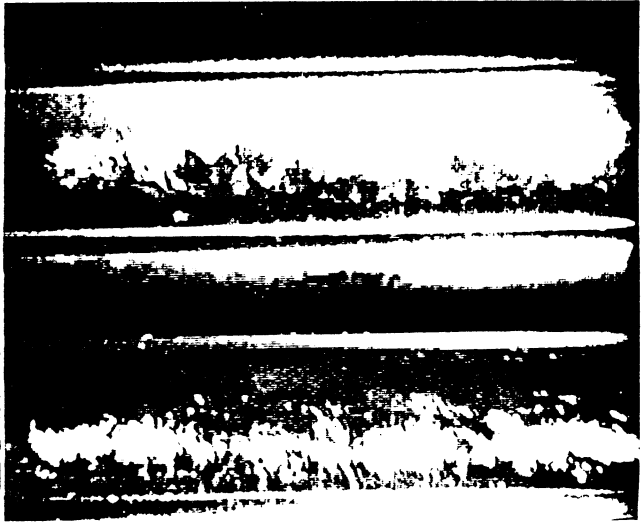
10.1 Réseau de fibres à l'état initial.



10.2 Détachement d'un floc du réseau de fibres suite à une accélération.



10.3 Détachement d'un second floc qui rejoint le premier.



10.4 Reconstitution du réseau de fibres, les fines sont passées à l'arrière du bouchon.



10.5 Re commencement du cycle décrit plus haut.

figure.10. Photographies de déplacement d'un échantillon de pâte de feuillus Kraft blanchie à°SR 43, pâte non classée.

Par ailleurs on observe à l'avant du floc l'arrachement de certaines fibres dans la zone centrale du tube. Ces fibres prennent alors une vitesse voisine du double de la vitesse débitante et prennent de l'avance sur le floc.

Plus le nombre de Reynolds est élevé plus les phénomènes décrits plus haut sont intenses. Ils sont toutefois amortis par un accroissement de la compacité et de la proximité des floccs.

CONCLUSION

La technique de visualisation d'écoulement de suspensions fibreuses diluées a permis d'étudier le phénomène de séparation axiale fibres-charges en fonction des variables principales qui sont la vitesse débitante et la concentration de fibres du mélange injecté.

Il existe des conditions optimales de vitesse d'écoulement et de l'état de floculation de la suspension fibreuse pour obtenir un maximum d'efficacité de séparation des fibres et des charges par chromatographie hydrodynamique.

Par ailleurs, l'explication physique du mécanisme de fractionnement par taille des fibres a pu être élucidé en utilisant le suivi optique du déplacement d'une zone contenant des fibres.

Les mouvements d'accélération et de ralentissement des floccs observés permettent aux particules fines libérées des floccs de se replacer derrière eux par l'intermédiaire des courants de retour. Il s'ensuit une répartition longitudinale des fibres dans le sens de l'écoulement, où on trouve les fibres longues sous forme de floccs à la tête du bouchon de suspension et les particules fines à la queue de ce dernier.

Ces mouvements annexes indiquent que ces suspensions se comportent comme des fluides complexes. Par conséquent, la mise en relation de la longueur des fibres en fonction de leurs temps de sortie et partant de leur position radiale dans le tube n'implique pas une migration radiale effective des fibres à des positions radiales fixes correspondantes à leur temps de sortie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - O.L.FORGACS, A.A.ROBERTSON et S.G.MASON (1958) "The hydrodynamic behaviour of paper - making fibres" Pulp and Paper Mag. Can. 59 (5), pp 117-127
- [2] - H.MAYER (1964) "An analytical treatment of the laminar flow of annulus forming fibrous suspensions in vertical pipes" Tappi Journal ; 47, 2, pp 78-84.
- [3] - M.BERTEL (1989) "Modeling the flow of pulp suspensions in pipes". Paperi, ja., Puu - Paper and Timber Part 1, (5) pp 497-504 et part 2, (7) pp791-798.
- [4] - P.ELIE et M.RENAUD (1984) "Application de la CHDC au classage de fibres et à la séparation fibres - particules microniques" Entropie 115, 27-31.
- [5] - P.ELIE et M.RENAUD (1987) "Classage des fibres papetières par CHDC" Entropie 136, 33-40.
- [6] - M.E.MULLINS et C.ORR (1979) "Particle sizing by capillary hydrodynamic chromatography". Int. J. of Multiphase Flow 5, 79-85.
- [7] - B.STEENBERG, N.THALEN et D.WAHREN (1965) "Consideration of the paper web" Trans of the symp. Cambridge, pp 177.
- [8] - S.G.MASON (1948) "The floculation of cellulose fiber suspensions" Pulp and Paper Mag. Can. 49, 99-104.
- [9] - D.G.WAGLE, C.W.LEE et R.S.BRODKEY (1988) "Further comments on a visual study of pulp floc dispersion mechanisms" Tappi Journal 71, 8, 137-141.

BAIN DE COUCHAGE PAPIER CORRELATIONS RHEOLOGIE - MICROSTRUCTURE INFLUENCE DE LA NATURE DU CO-LIANT

C. VU*, C. TROUVE*, J. KYRIAZIS*, J.L. GROSSIORD**

*Société Française HOECHST, 48bis, Av. Gaston Monmousseau 93240 STAINS

**LPP – URA 1218 – Faculté de Pharmacie :

Rue J.B. Clément 92296 CHATENAY-MALABRY

INTRODUCTION

Les bains de couchage sont utilisés dans l'industrie papetière pour améliorer l'état de surface du papier une fois traité. Ces bains sont à base d'un mélange complexe de constituants dont les principaux sont des pigments inorganiques mélangés à un liant polymérique, le tout dispersé dans l'eau. On y ajoute un agent épaississant à base de polymère hydrosoluble afin de régler la rhéologie du système et d'améliorer une propriété importante lors du séchage qu'est la rétention de d'eau.

MATERIEL

1) COMPOSITION DES BAINS

Nous avons dans ce travail évalué l'apport de l'outil rhéologique dans la caractérisation des bains de couchage. La composition des bains est résumée dans le tableau 1 :

BAINS DE COUCHAGE: FORMULATIONS

	NATURE	PARTIES
PIGMENTS ->	CaCO3 H90	100
	KAOLIN SPS	100
LIANT ->	LATEX STYRENE BUTADIENE	12
CO-LIANT ->	CARBOXYMETHYLCELLULOSE	1
	POLYACRYLATE RETICULE	0.8

ES = 61.5%

pH 8-9

La CMC est un polysaccharide carboxylé de bas poids moléculaire ($\bar{M} = 30000$) utilisée dans le couchage comme agent de rétention d'eau.

Le co-liant X est constitué de microsphères de polyacrylate dont on a fait varier la densité de réticulation. Les particules ont un diamètre initial de 0,3 micron, mais peuvent atteindre plusieurs microns une fois gonflées (microscopie électronique).

2) APPAREILLAGE

Rhéomètre à déformation imposée BOHLIN VOR
Géométrie COUETTE
Analyse en écoulement et en dynamique 1 Hz

RESULTATS ET DISCUSSION

1) INFLUENCE DE LA RETICULATION SUR LE GONFLEMENT

Le gonflement du polymère X dans l'eau ou dans le sérum d'une dispersion de Kaolin est estimé en mesurant l'évolution de la viscosité du milieu par ajout successif de polymère.

Les résultats sont résumés dans le tableau 2 :

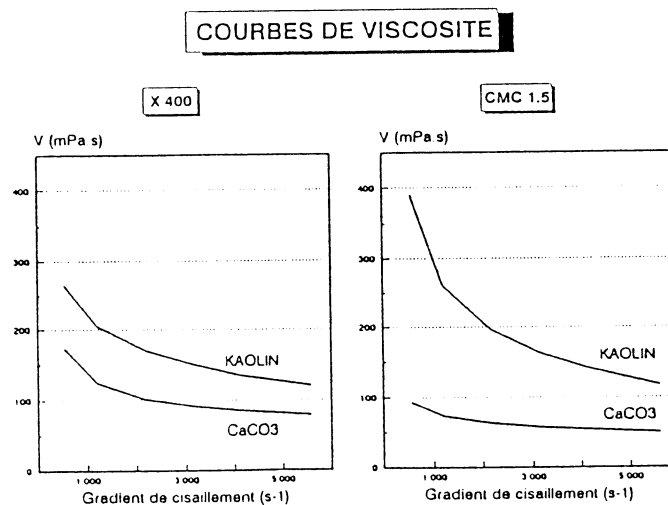
RETICULATION	TAUX GONFLEMENT	
	H ₂ O	SERUM
X400	170	100
X800	150	90
X1600	140	50

Le taux de gonflement est défini comme étant la quantité de liquide que le polymère peut absorber par gramme de polymère sec.

On remarquera que le gonflement est important et est sensible au milieu dans lequel est dispersé le polymère. Il est plus important dans l'eau que dans le sérum du **Kaolin**. Le comportement du co-liant **X** est celui d'un polyélectrolyte dans des milieux de forces ioniques variables. La structure gel du polymère est identifiée par une diminution du gonflement avec la réticulation.

2) ANALYSE EN ECOULEMENT : (figure 1)

Les bains de couchage étudiés ont un comportement rhéofluidifiant lorsque la viscosité est mesurée en faisant varier le gradient de vitesse.



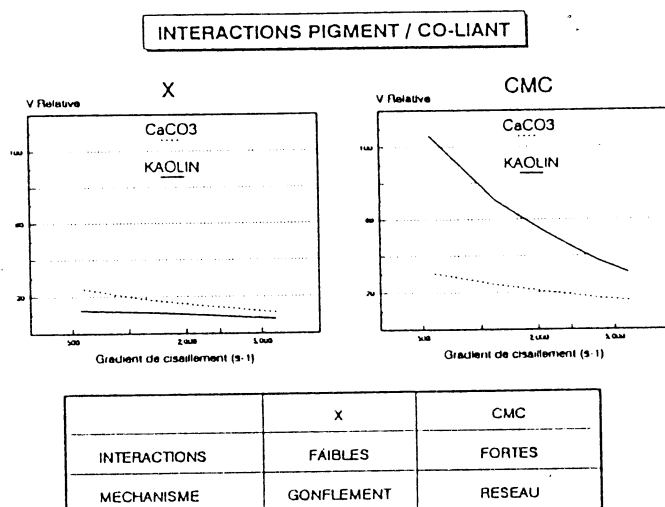
Cependant, les bains à base de **CMC** contenant du **Kaolin** ont des viscosités plus élevées si on les compare à ceux préparés avec le **CaCO₃**.

Les interactions **CMC/Kaolin** sont plus fortes que celles qui régissent le couple **CMC/CaCO₃**.

Dans le cas où le co-liant **X** est utilisé, l'écart est plus faible pour les bains préparés avec les deux pigments. Les interactions polymère-pigment sont du même ordre de grandeur pour les pigments considérés.

3) INTERACTIONS PIGMENT/CO-LIANT : (figure 2)

Les interactions sont mieux étudiées en considérant la viscosité relative qui est définie comme étant le rapport de la viscosité du bain par rapport à la viscosité du co-liant préparé dans le sérum.



3-1) Cas X

La viscosité relative est faible dans le domaine de mesure et est peu influencée par le type de pigment utilisé. Les interactions pigment/polymère sont faibles.

Pour ces systèmes, les particules de **X** gonflées évoluent de façon indépendante dans le milieu et gèrent par **effet stérique** la rhéologie du système.

3-2) Cas CMC

La viscosité relative évolue de façon différente en fonction du pigment utilisé. Elle diminue de façon importante avec le gradient de vitesse, surtout quand le pigment est du **Kaolin**.

Pour ces systèmes, les interactions **Kaolin/CMC**, **X** sont fortes au repos mais sont cassées avec le cisaillement.

Le mécanisme de pontage interparticulaire via la **CMC** créant ainsi un **réseau tridimensionnel** serait le plus plausible.

4) CINETIQUE DE REPRISE DE STRUCTURE : (figure 3)

Si l'on considère la technologie du couchage par lame, le cisaillement à l'application est très élevé et le gradient de vitesse est de l'ordre du 10^6 s^{-1} . Les interactions épaississant/pigment sont alors en grande partie détruites, mais les liaisons se reforment dès que cesse le cisaillement.

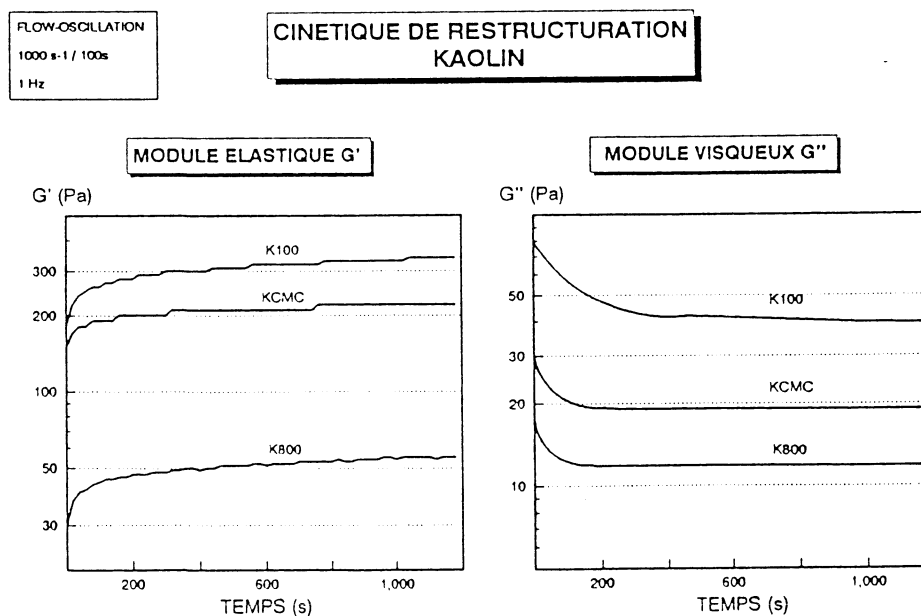
La cinétique de reprise de structure dépend de nombreux paramètres, en particulier du cisaillement qu'a subi l'échantillon et de ses propriétés viscoélastiques.

On suit par analyse oscillatoire à 1 Hz l'évolution des grandeurs dynamiques de l'échantillon après que celui-ci ait subi un cisaillement à 1000 s^{-1} pendant 100 s.

Les mesures ont été réalisées dans le domaine linéaire des réponses dynamiques.

Schématiquement, la cinétique de reprise de structure du milieu se passe en trois phases : (figure 3)

- une première reprise de structure très rapide en moins d'une seconde avec des valeurs significatives en modules viscoélastiques.
- une deuxième phase avec un pseudo-équilibre atteint en quelques minutes.
- une troisième phase avec une cinétique lente où le système atteint l'équilibre final après plusieurs jours de repos.



Les résultats de mesures faites pendant la phase 2 sont résumées dans le tableau 3 :

	G'(Pa)	G'' (Pa)	delta
CaCO₃			
CMC	155	95	31
X0	68	31	25
X50	190	90	25
X100	145	55	20
X200	65	25	21
X400	17	9	29
X800	20	10	26
X1600	24	11	25
Kaolin			
CMC	160	25	8,8
X0	95	21	12,5
X100	410	51	7,2
X400	200	39	11,2
X800	56	17	17,5
X1600	32	11	19,1

La reprise de structure est liée au système étudié :

4-1) Cas CMC

Lorsque le **CaCO₃** est le pigment, le bain à base de **CMC** a un module visqueux G'' important. Ce comportement élastique est plus prononcé lorsque le pigment est du **Kaolin**.

4-2) Cas X

Les propriétés viscoélastiques des bains préparés avec le co-liant **X** dépendent du niveau de réticulation du polymère. Un maximum en module élastique G' est observé avec **X50** avec l'emploi du **CaCO₃**, mais cette grandeur chute brutalement lorsque la réticulation est plus accentuée.

Lorsque le pigment est le **Kaolin**, le comportement des bains est le même avec un maximum en G' avec le **X100**.

5) MECANISME D'ACTION DES CO-LIANTS

Ces résultats, en complément avec ceux obtenus par les mesures en écoulement, nous informent sur le mécanisme d'action des co-liants étudiés.

5-1) Cas CMC

Au repos, le bain est constitué de particules de pigment liées entre elles par le polymère pour former un réseau tridimensionnel.

Observé au microscope électronique, le papier couché présente une surface homogène.

5-2) Cas X

Au repos, le polymère se gonfle avec l'eau du milieu. La viscosité du bain est étroitement liée avec le degré de réticulation du polymère et donc avec son gonflement dans le liquide environnant.

Les interactions pigment-polymère sont faibles et le mécanisme est d'ordre stérique.

Cisaillées, les particules de polymère se déforment et relarguent une partie de leur eau qui sert à lubrifier le bain au passage sous la lame.

Lors de la phase de reprise de structure, les particules se regonflent avec l'eau disponible.

Au cours du séchage, les particules perdent leur eau par évaporation et créent une couche microporeuse.

RESUME

Nous avons dans cette étude mis en évidence le mécanisme d'action de deux co-liants utilisés comme agents de rétention d'eau dans le couchage du papier. Ces deux co-liants diffèrent tant par leur nature chimique que par leur structure physique.

Les mesures rhéologiques en écoulement et en régime oscillatoire sont utiles pour étudier les interactions pigment-polymère et pour simuler le comportement des bains de couchage à différentes étapes du procédé.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL EN ELECTORRHEOLOGIE

DESCRIPTION ET RESULTATS

J.N. FOULC, P. ATEN

CNRS – Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques
associé à l'Université Joseph Fourier – Grenoble I
B.P. 166 – 38042 GRENOBLE Cédex 9

1. Introduction

L'effet électrorhéologique (ER) permet de modifier considérablement les propriétés rhéologiques de certains fluides soumis à un champ électrique [1]. Les fluides ER sont constitués de fines particules solides dispersées dans un liquide diélectrique. L'étude de ces fluides (suspensions concentrées) est assez complexe en raison, notamment, des contraintes mécaniques et électriques auxquelles ils sont soumis. Ceci explique, en partie, le nombre limité de publications récentes ayant trait à des études expérimentales [2-4]. Nous décrivons un dispositif expérimental conduisant à la caractérisation des fluides ER en mode écoulement puis, nous présentons et discutons les résultats obtenus sur un fluide ER classique.

2. Dispositif expérimental

A partir d'un rhéomètre du commerce (115A de Mettler) nous avons élaboré une plate-forme de mesure. La modification majeure apportée à ce rhéomètre rotatif a été d'isoler électriquement le cylindre intérieur de la cellule de mesure (fig.1). On peut ainsi appliquer la haute tension continue (< 5 kV) entre les cylindres intérieur (entraîné en rotation) et extérieur (fixe), distants de 1,05 mm. Le cylindre intérieur est porté à la haute tension par l'intermédiaire d'un contact glissant à frottement négligeable (déplacement d'une lame dans un bain de mercure).

Nous avons pris comme fluide ER un mélange à base de cellulose microcristalline (taille des particules environ $20\mu\text{m}$, concentration massique en eau 5%) dispersée dans un liquide diélectrique halogéné (Ugilec T de Prodelec, densité $1,4\text{ g/cm}^3$). On a préparé une série de fluides de fraction volumique en particules (concentration C), variable.

3. Résultats - Discussion

Le logiciel de pilotage par micro-ordinateur, fourni par le constructeur, permet de choisir le gradient de vitesse $\dot{\gamma}(t)$. Les résultats présentés ci-dessous correspondent à un gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ variant de 0 à 500 s^{-1} en 20 paliers (de durée 2 s).

La figure 2 représente l'évolution de la contrainte de cisaillement τ en fonction du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$; on peut observer, pour les faibles valeurs de $\dot{\gamma}$ ($\dot{\gamma} < 50\text{ s}^{-1}$), une décroissance de τ due probablement à un changement de structure du fluide (succession de formation et de destruction de "fibres") et, pour les valeurs plus élevées de $\dot{\gamma}$ une variation linéaire. Remarquons sur cette figure que, pour le champ électrique de 5kV/mm ,

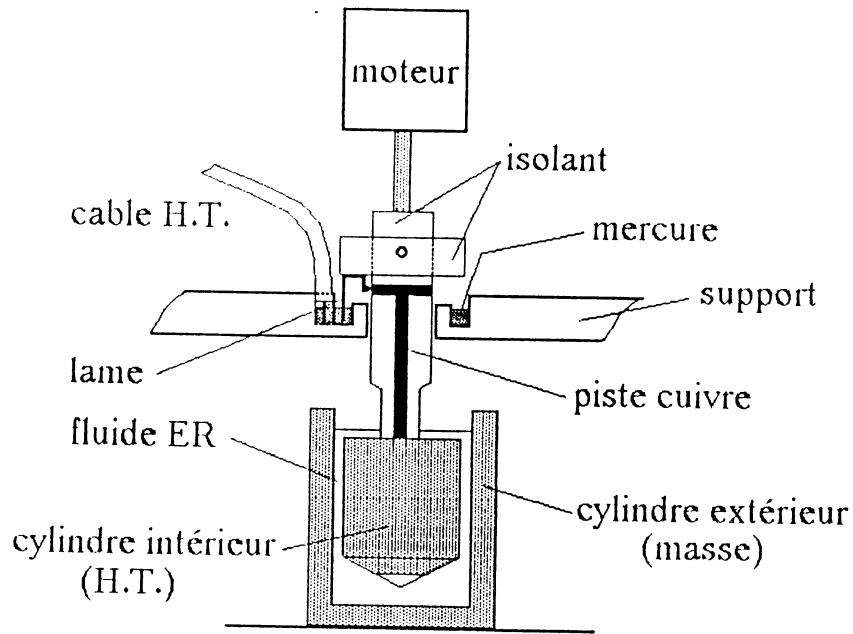


Fig. 1. Représentation schématique du rhéomètre adapté aux mesures électrorhéologiques. Détail du contact glissant (lame-mercure) entre le cylindre intérieur tournant et le câble d'amenée de la haute tension.

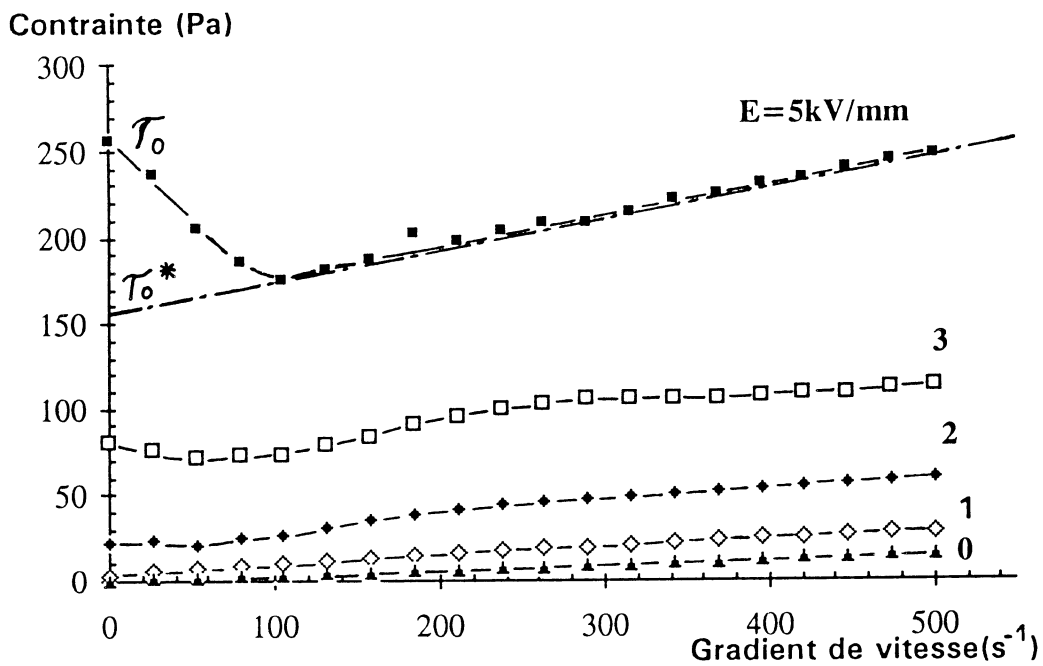


Fig. 2. Variation de la contrainte τ en fonction du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ pour différentes valeurs du champ électrique continu E (concentration $C=15\%$). Pour $E=5\text{kV/mm}$, τ_0^* correspond à la contrainte seuil de Bingham.

la contrainte seuil d'écoulement τ_0 (≈ 250 Pa) est plus élevée que celle correspondant au modèle de Bingham ($\tau_0^* \approx 150$ Pa). La figure 3 montre la variation de viscosité apparente η_{app} en fonction du gradient $\dot{\gamma}$. L'allure des courbes, en coordonnées log-log, est en accord avec la loi de variation généralement proposée $\tau = \tau_0^* + \eta \cdot \dot{\gamma} = \eta_{app} \cdot \dot{\gamma}$. Lorsque la contrainte seuil τ_0^* est suffisamment grande, c'est à dire pour $E \gtrsim 3$ kV/mm, on trouve sensiblement la pente -1 car $\eta_{app} \approx \tau_0^* / \dot{\gamma}$. L'ensemble des relevés effectués permet de représenter la contrainte τ , à vitesse de cisaillement constante, en fonction du champ électrique E (fig.4) et de la concentration des particules C (fig:5). La contrainte τ varie proportionnellement au champ pour $E > 1$ kV/mm (fig.4-a). A champ faible, la variation n'est pas incompatible avec une loi quadratique (fig.4-b). La figure 5 montre que la variation contrainte-concentration suit en première approximation une loi de type $\tau \propto C^n$ avec, dans notre cas, $n \approx 1,2$. Toutefois, pour $C > 40\%$ il semble y avoir une tendance à la saturation de la contrainte.

Les figures 2 et 3 correspondent aux caractéristiques de base des fluides ER et donnent des résultats tout-à-fait comparables à ceux que l'on trouve dans la littérature [2,3]. L'évolution de la contrainte en fonction du champ électrique (fig.4) suggère l'existence de deux régimes distincts : variation linéaire pour E élevé, et variation en loi de puissance (quadratique ou cubique) pour E faible. Des travaux récents ont mis en évidence l'existence de deux régimes de variation de l'attraction entre sphères selon l'amplitude du champ électrique [5] : il paraît tout-à-fait normal que cela se répercute sur la contrainte τ dans un fluide ER. Les résultats présentés à la figure 5 sont très comparables aux observations faites par Conrad et al. [4,6].

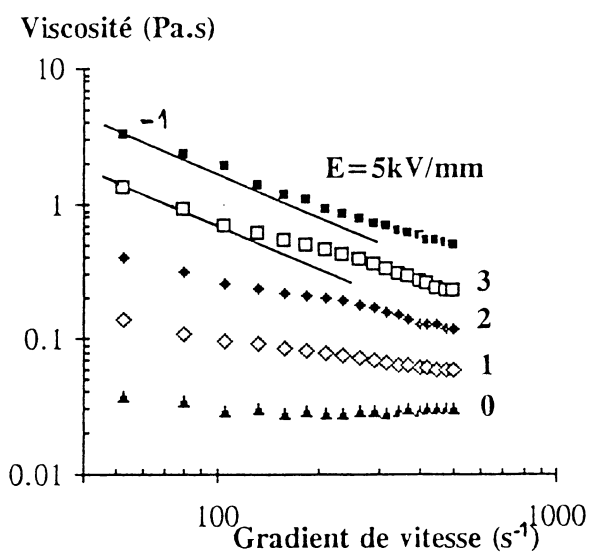


Fig. 3. Variation de la viscosité apparente η_{app} en fonction du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ pour différentes valeurs du champ électrique E (concentration $C = 15\%$).

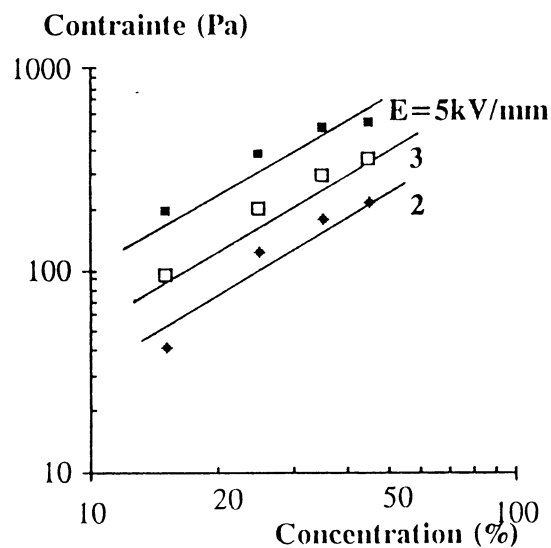


Fig. 5. Evolution de la contrainte τ en fonction de la concentration C pour différentes valeurs du champ électrique E ($\dot{\gamma} = 210$ s⁻¹).

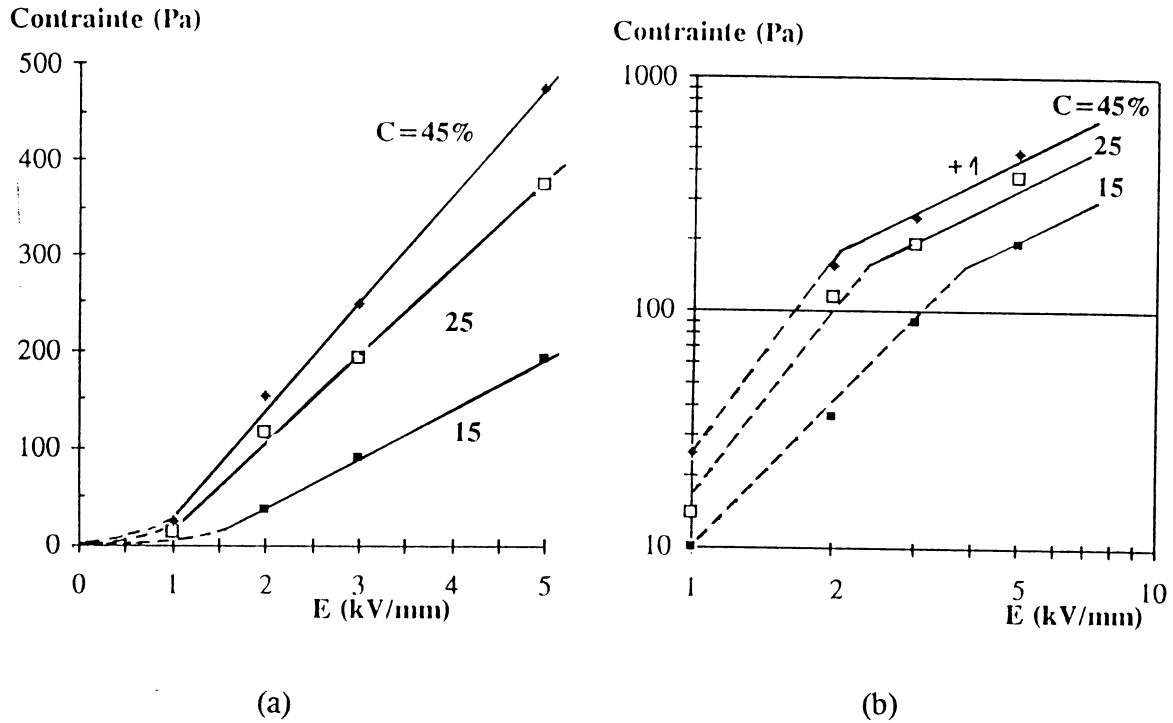


Fig. 4. Evolution, en échelle linéaire (a) et en échelle logarithmique (b), de la contrainte τ en fonction du champ électrique E pour différentes valeurs de la concentration C ($\dot{\gamma}=210 \text{ s}^{-1}$).

4. Conclusion

Ces premiers résultats, qui montrent la validité de notre technique de mesure de l'effet ER, ouvrent la voie à une phase d'étude expérimentale plus approfondie : prise en compte des caractéristiques électriques (conductivité, permittivité) des particules et du liquide, effet de la fréquence du champ électrique, de la température du fluide...

Remerciements

Les auteurs expriment leurs remerciements à J.P. ROUX pour sa contribution à la conception et au montage de la plate-forme de mesure.

Références

- [1] H.Block, J.P.Kelly, J. Phys. D, Appl.Phys. 21 (1988) 1661-1667.
- [2] D.L.Klass, T.W.Martinek, J. Appl.Phys.,38 (1967) 67-74, 75-80.
- [3] H. Uejima, Japan J. Appl.Phys., 11 (1972) 319-326.
- [4] A.F.Sprecher, J.D.Carlson, H.Conrad, Materials Science and Engineering, 95 (1987) 187-197.
- [5] J.N.Foulc, P.Atten, N.J.Félici, Journées d'études SEE, Poitiers, mai 1992, actes p.165-168.
- [6] H.Conrad, A.F.Sprecher, J. Stat.Phys., 64 (1991) 1073-1091.

ETUDE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES SUSPENSIONS POLYDISPERSEES CONCENTREES

I. TALBI, D. QUEMADA

L.B.H.P., Université Paris VII - CNRS URA 343

2, Place Jussieu - 75005 PARIS

INTRODUCTION

Les systèmes colloïdaux concentrés de particules sphériques mettent en jeu principalement des interactions browniennes, de Van Der Waals, et électrostatiques. L'étude du comportement rhéologique de ces systèmes nécessite la prise en compte de ces différentes interactions et des interactions hydrodynamiques qui interviennent sous l'effet du cisaillement. Ces systèmes ont un comportement rhéologique non newtonien.

Le travail que nous avons effectué a consisté à étudier le comportement rhéologique des suspensions colloïdales monodispersées et bidispersées de particules de latex, à travers les variations de la viscosité, mesurée à l'aide d'un viscosimètre à contrainte imposée (Carri-Med, mode écoulement). L'élaboration d'un modèle rhéologique pour ces systèmes n'étant pas encore résolue, une tentative de modélisation de la viscosité est proposée, basée sur une extension aux suspensions bidispersées d'un modèle mis au point pour les suspensions monodispersées. Le modèle monodispersé utilisé dans cette étude est celui de Quemada /1/, il contient une fraction volumique de packing maximum qui est apparue comme une variable structurelle essentielle entrant dans la relation comportement-structure. C'est en utilisant une expression analytique de la fraction de packing maximum d'un mélange de sphères /2/, que ce modèle est appliqué aux suspensions bidispersées.

ETUDE DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS DE LATEX

- Les latex monodispersés que nous avons étudiés sont un Polystyrène (latex l) et un Styryène-Butadiène (latex s) ayant respectivement les diamètres moyens suivants : $d_l = 400$ nm et $d_s = 80$ nm. Des mesures de titration conductimétrique ont permis de voir que le Polystyrène est peu chargé alors que le Styryène-Butadiène est fortement chargé. L'étude des suspensions monodispersées de latex en fonction du pH et de la force ionique a permis de lier les variations de la viscosité de cisaillement aux variations des diamètres effectifs des billes de latex, donc aux variations de la fraction volumique effective, elles-mêmes associées aux densités de charges des latex.

Dans le cas des suspensions bidispersées, trois mélanges ont été préparés en maintenant la fraction volumique totale constante, $\phi = 0,39$. Des mesures de viscosité des suspensions monodispersées et de leurs mélanges bidispersés, ont été faites, les rhéogrammes $\eta(\dot{\gamma})$ des différentes suspensions sont représentés sur la figure 1. Ces résultats expérimentaux montrent, pour $\dot{\gamma}$ fixé, une variation croissante de la viscosité en fonction de ϕ_s/ϕ , où ϕ_s/ϕ représente la proportion en volume du latex 's' dans le mélange bidispersé 'l + s'.

MODELE DE QUEMADA

Dans le cadre de ce modèle, l'expression de la viscosité relative, η_r , d'une suspension monodispersée de particules est donnée par l'équation :

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi_{\text{eff}}}{\phi_p}\right)^{-2} \quad (1)$$

ϕ_{eff} est la fraction volumique effective donnée par l'expression :

$$\phi_{\text{eff}} = k^3 \phi = \left(1 + \frac{2\delta}{d}\right)^3 \phi \quad (2)$$

Le produit ' k d ' représente le diamètre effectif de la particule, et le Paramètre δ est une longueur proportionnelle à la longueur de Debye, λ_{Debye} .

ϕ_p est la fraction de packing maximum dont les variations en fonction de la vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}$, sont données par :

$$\phi_p^{-1} = \phi_\infty^{-1} + \frac{\phi_0^{-1} - \phi_\infty^{-1}}{1 + (t_c \dot{\gamma})^p} \quad (3)$$

où ϕ_0 : fraction volumique de packing maximum quand $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, $\phi_0 = 0,637$.

ϕ_∞ : fraction volumique de packing maximum quand $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, $\phi_\infty = 0,71$.

t_c : temps caractéristique du système.

p : paramètre relié à la polydispersité.

Dans le cas d'une suspension bidispersée nous utilisons la même équation avec :

$$\phi_{\text{eff}} = \phi_{\text{seff}} + \phi_{\text{leff}} = [k_s^3 (\phi_s / \phi) + k_l^3 (\phi_l / \phi)] \phi \quad (4)$$

$$k_{s,l} = \left[1 + \frac{2\delta_{s,l}}{d_{s,l}}\right] \quad (5)$$

ϕ_p est la fraction de packing maximum d'un mélange de sphères /2/.

AJUSTEMENT DES RHEOGRAMMES $\eta(\dot{\gamma})$ PAR LE MODELE DE QUEMADA

L'ajustement, par ce modèle, des rhéogrammes $\eta(\dot{\gamma})$, a permis de déterminer pour les suspensions monodispersées et bidispersées les viscosités η_0 et η_∞ (plateaux newtoniens à très faibles et à très forts cisaillements) les variations de ces viscosités en fonction de ϕ_s/ϕ sont présentées sur la figure 2, elles sont différentes de celles apparaissant dans la littérature /3/. Cette différence peut-être expliquée par une variation de la force ionique d'un mélange à l'autre, les forces ioniques des deux latex purs n'étant pas connues au départ.

MODELISATION DE LA VISCOSITE η_{∞}

Nous proposons la modélisation du plateau de viscosité à très fort cisaillement, η_{∞} , des suspensions bidispersées, pour cela nous commençons par déterminer l'épaisseur du rayon effectif des particules monodispersées.

Considérons la viscosité, η_{∞} , pour les deux suspensions monodispersées de latex, l'utilisation des équations (1) et (2) permet de calculer la valeur des facteurs k_S et k_I , nous obtenons : $k_S = 1,118$ et $k_I = 1,038$, correspondant à des forces ioniques très différentes compte tenu des différences des densités de charge.

Dans le cas des suspensions bidispersées, les trois mélanges de latex sont à trois forces ioniques différentes. Cette différence implique des variations des rayons effectifs, donc de $k_S(I)$ et $k_I(I)$, dont il faut tenir compte dans la modélisation.

Sachant que le latex 'l' a les caractéristiques suivantes :

- une faible densité de charge
- un diamètre de particules très grand devant celui du latex 's'
- une force ionique élevée, car ces latex ne sont pas lavés, nous pouvons admettre que les variations du diamètre effectif, $d_{I\text{eff}} = k_I d_L$, quand nous passons d'un mélange à l'autre, sont faibles et que par suite :

$$k_I(\phi_S/\phi) = \text{Cste} = k_I(\phi_S = 0).$$

A partir de là, l'utilisation de l'équation (1) comme nous l'avons définie pour les suspensions bidispersées, permet d'obtenir avec (4) les variations $k_S(\phi_S/\phi)$. Ces variations ainsi que celles de la fraction de packing maximum bidispersé, ϕ_{∞} , sont respectivement représentées sur les figures 3 et 4. Ces figures permettent de voir:

- une variation $k_S(\phi_S/\phi)$ décroissante et relativement continue
- une variation continue de la fraction de packing maximum, ϕ_{∞}

Dans leur étude sur les systèmes bidispersés de sphères sans interactions, Poslinski et ses collaborateurs /3/ ont proposé une expression de la fraction de packing maximum, ϕ_p , fonction de ϕ_S/ϕ et de λ (où $\lambda = d_S/d_I$). Cette expression permet d'obtenir une série de courbes $\phi_p(\phi_S/\phi)$, chacune correspondant à un rapport λ . Dans le cas des systèmes avec interactions, que nous venons d'étudier, l'utilisation des diamètres effectifs à la place des diamètres réels, donne pour chaque mélange bidispersé un rapport λ_{eff} différent. Par conséquent chaque point sur la figure 4 appartient à une courbe $\phi_{\infty}(\phi_S/\phi, \lambda_{\text{eff}})$.

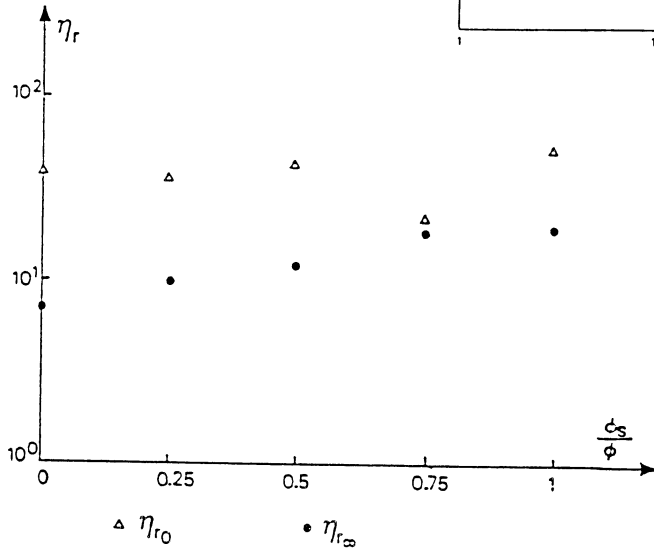
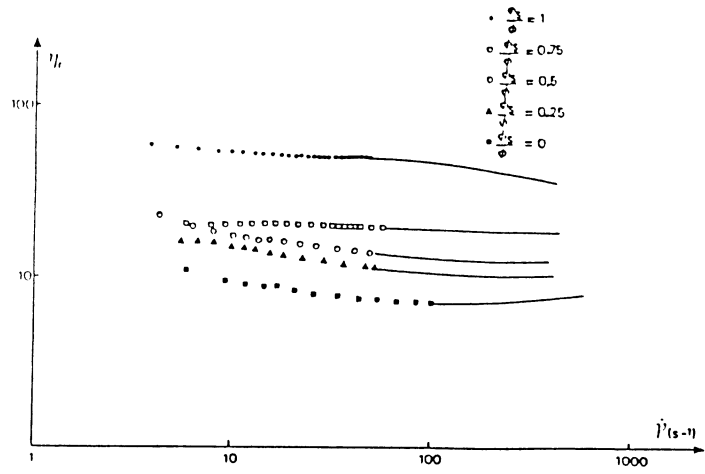
CONCLUSION

Dans le cadre de cette étude, nous avons essayé de proposer une modélisation de la viscosité à très fort cisaillement des suspensions colloïdales concentrées monodispersées et bidispersées. Nous avons utilisé des expressions théoriques valables pour des systèmes sans interactions, en remplaçant la fraction volumique réelle par la fraction volumique effective qui tient compte des différentes interactions présentes dans nos systèmes. Cette méthode nous a permis de montrer l'importance de la connaissance de la force ionique des systèmes étudiés, sans laquelle des hypothèses supplémentaires sont nécessaires.

BIBLIOGRAPHIE

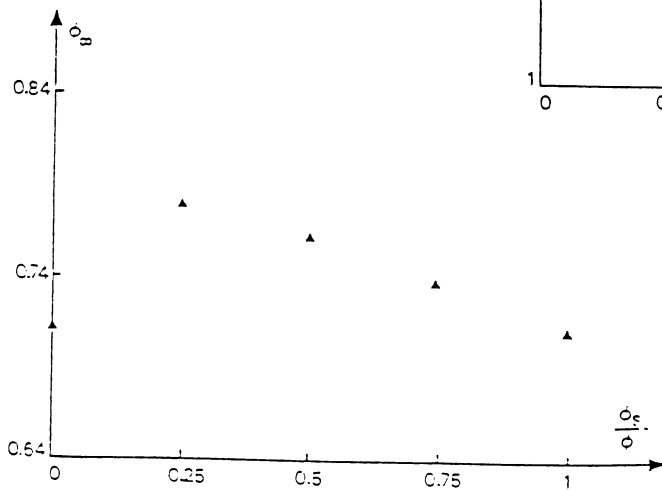
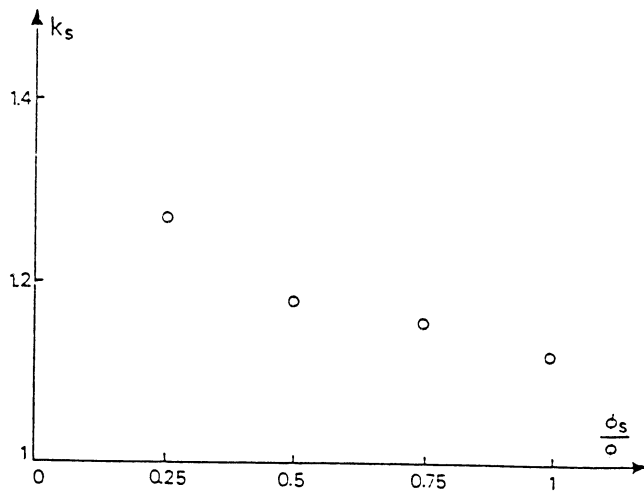
- /1/ QUEMADA D., J. of theoretical and appl Mechanics pp. 267 à 301 (1985).
- /2/ OUCHIYAMA N. and TANAKA T.K., Ind. Eng. Chem. Fund., 23, 490 (1984).
- /3/ POSLINSKI A.J., RYAN M.E., GUPTA R.K., SESHADRI S.G., and FRECHETTE F.J., J. Rheol. 32 (8), 751 (1988).

Figure 1 →



← Figure 2

Figure 3 →



← Figure 4

CARACTERISATION THERMORHEOLOGIQUE D'UN NOUVEAU MATERIAU COMPOSITE DESTINE AU STOCKAGE D'ENERGIE THERMIQUE

L. ROYON, P. FLAUD, G. GUIFFANT

L.B.H.P., Université Paris VII – CNRS URA 343

2, Place Jussieu – 75005 PARIS

INTRODUCTION

La possibilité de stockage d'énergie à basse température est une étape importante dans des processus associant une pompe à chaleur à un "stock" froid. Dans cette perspective, des travaux récents ont montré la possibilité/1/ de réaliser des matériaux dont un des constituants est susceptible de changer de phase sans changer macroscopiquement l'état physique du matériau. L'idée de départ est de constituer un mélange stable d'eau et de monomère acrylamide. Après polymérisation du monomère, on obtient un produit qui a la consistance d'un gel pour $T > 0^{\circ}\text{C}$ et qui contient 90% d'eau. Il ne nécessite du fait de la présence de la matrice polymère aucun enrobage. On peut également envisager d'obtenir un matériau sous forme fluide en dispersant le mélange initial dans une huile. On réalise ainsi un liquide pouvant servir à la fois comme fluide caloporteur et fluide calostockeur. La réalisation de tels matériaux, tant sous sa forme solide que sous sa forme liquide, ouvre sur de nouvelles problématiques sur le plan de la rhéologie et de la thermique. Une étude du comportement thermorhéologique du nouveau matériau a été entreprise à l'aide d'un viscosimètre à contrainte imposé (Carrimed). Cette caractérisation présentée ici constitue une étape nécessaire en vue d'une utilisation dans un dispositif industriel.

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMORHEOLOGIQUE DU MATERIAU SOUS FORME DISPERSE DANS UNE HUILE

Le matériau sous forme fluide se présente sous la forme d'un liquide composé de gouttelettes d'eau polymérisées maintenues en suspension dans une huile. La taille des particules est de l'ordre du μm .

Des exemples de courbes $\eta-\dot{\gamma}$ obtenus pour des températures de 5°C , 1°C , -5°C et -10°C sur une dispersion concentrée à 50% sont présentés dans la figure 1. Ces mesures ont été réalisées sur un même échantillon en utilisant un protocole de mesure montée-palier-descente (durée respective de 15 mn). La contrainte maximale correspondant au palier de

contrainte est fixée à 7N/m^2 . Les mesures effectuées à 5°C et -1°C montrent une variation linéaire de la viscosité avec la vitesse de cisaillement. Le fluide se comporte donc comme un fluide newtonien dans cette gamme de température. Pour les mesures effectuées à -5°C et -10°C , on observe que la viscosité augmente progressivement avec le gradient de cisaillement, caractéristique du comportement d'un fluide rhéoépaississant. Au cours de la descente en contrainte, le caractère newtonien observé montre que la dispersion conserve l'état structurel acquis lors de la montée en contrainte.

La figure 2 présente la variation de la viscosité de la dispersion en fonction du temps obtenue lors du palier en contrainte à une température d'échantillon respectivement de 5°C , 1°C , -5°C , -10°C . On remarque, pour les différentes températures étudiées, que la viscosité est stationnaire. L'effet température se manifeste par une diminution de la viscosité croissante lorsque T augmente.

Les différents comportements - rhéoépaississant et newtonien- observés pour $T=-5^\circ\text{C}$ et $T=-10^\circ\text{C}$ montrent que la dispersion a changé d'état structurel au cours du cycle de contrainte. L'état stationnaire observé sur le palier de contrainte indique que le temps caractéristique d'évolution de structure induit par le cisaillement (temps de destructuration) est inférieur à 15mn (durée de la montée en contrainte). Il faut laisser la dispersion au repos pendant environ 1 heure pour retrouver des rhéogrammes identiques à celui présenté figure 1. L'ordre de grandeur du temps de restructuration est donc proche d'une heure. Les mesures rhéologiques pour des températures inférieures à -13°C n'ont pas pu être effectuées car la dispersion présente au repos une contrainte seuil beaucoup trop importante. Le fluide apparaît comme un sorbet de glace, constitué de petits agrégats macroscopiques. Ce changement d'aspect et de comportement peut être attribué au changement de phase des particules. Une glace de type amorphe se développe et provoque, du fait de la présence de dendrites à la surface des gouttelettes, le phénomène d'aggrégation observé. La surfusion peut être attribuée à la très petite taille des gouttelettes.

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMORHEOLOGIQUE DU MATERIAU SOUS FORME DE BLOCS MACROSCOPIQUES.

Le viscosimètre est utilisé pour cette étude selon deux modes de fonctionnement: en mode oscillation et en mode fluage. Le matériau est préparé dans le corps de mesure de l'appareil (cylindres coaxiaux), 48 heures avant chaque expérimentation. Les mesures sont effectuées sur l'intervalle de températures compris entre -5°C et 23°C .

Des exemples de résultats correspondant à des sollicitations sous oscillations et en fluage obtenues sur un échantillon de matériau composé à 90% d'eau sont présentés dans la figure 3. La température de l'échantillon est de 23°C . L'analyse de ces courbes montre :

- en mode fluage, une déformation instantanée et récupérable.

- en mode oscillation, une variation linéaire de la déformation avec la contrainte et un module de perte G'' proche de 0. Le comportement rhéologique du matériau est donc proche de celui du solide élastique. Ce résultat s'explique par la présence de la matrice polymère qui impose au matériau un caractère fortement élastique. En baissant la température jusqu'à 0°C , on observe une augmentation du module G' , correspondant à une augmentation de la rigidité des chaînes de polymères avec la température. Pour les températures inférieures à 0°C (correspondant au matériau dans l'état congelé), les résultats montrent que la déformation conserve une valeur nulle quelle que soit la valeur prise par la contrainte (valeur maximale: 250N/m^2). Le matériau se comporte alors pour cette gamme de température comme un solide "parfait".

Des cyclages successifs entre -5°C et 23°C ont été entrepris sur un même échantillon de matériau. Le tableau I présente la valeur du module de rigidité G' obtenue après chaque fin de cycle. La contrainte est fixée à 200N/m^2 et la température de l'échantillon est de 23°C . On constate que G' conserve une valeur pratiquement identique au cours des cinq cycles. Ce résultat montre que le matériau conserve l'intégralité de ses propriétés viscoélastiques et témoigne donc d'une bonne tenue thermique sous cyclage.

TABLEAU I

Nombres de cycles	Module G' (Pa.s)
0	33710
1	34660
2	33800
3	32640
4	33650

CONCLUSION

Au vu de ses premiers résultats, le matériau sous forme de bloc macroscopique remplit de manière satisfaisante les conditions de tenue thermique nécessaire pour son utilisation dans une colonne de stockage. L'utilisation du matériau sous forme fluide se heurte à différents problèmes (surfusion de -12°C , un comportement rhéologique dilatant à partir de -5°C et une viscosité élevée à partir de -12°C). Des additifs dans la formulation de base, susceptibles de modifier la structure de la glace, sont envisagés pour résoudre les problèmes de fluidité.

LISTE DES SYMBOLES

G'	Module de rigidité	γ	Vitesse de cisaillement
G''	Module de perte	σ	Contrainte
γ	déformation	η	Viscosité
T	Température		

BIBLIOGRAPHIE

I/ P. Flaud, M. Tardi, S. Schartzman D. Quemada,
Brevet Anvar 85 401 292 9, 1985.

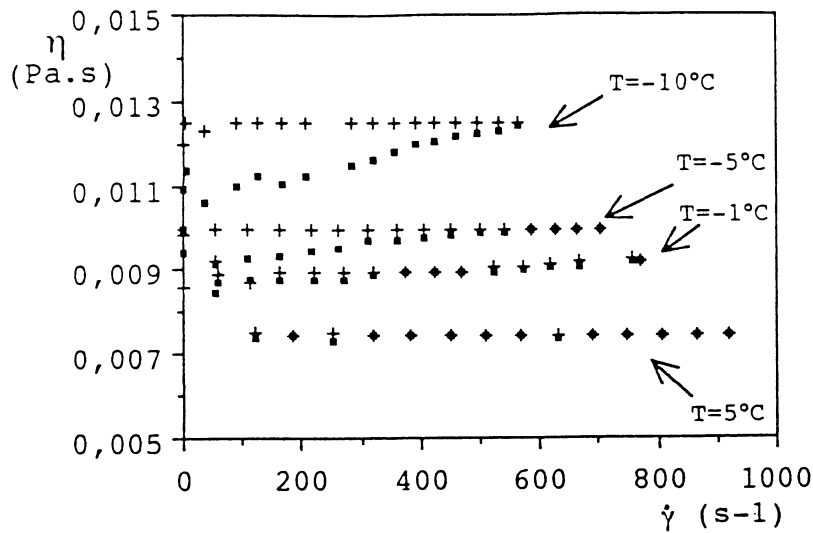


Figure 1: Variation de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement
 ■ montée en contrainte + descente en contrainte

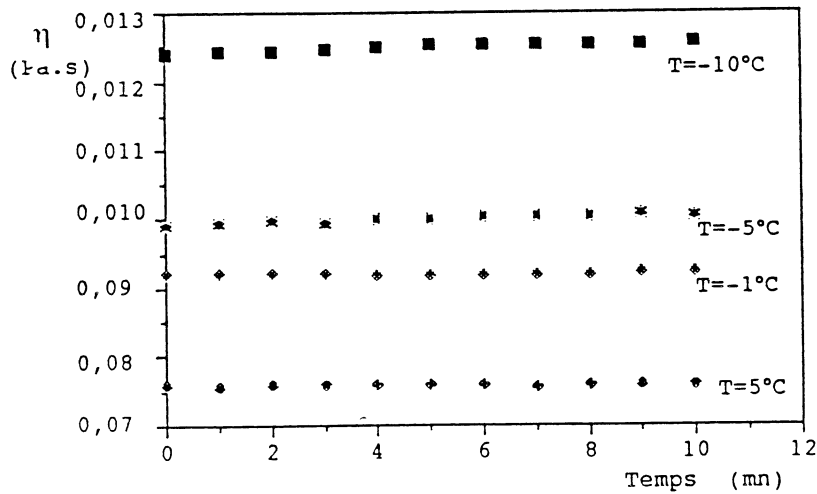


Figure 2: Variation de la viscosité de la dispersion en fonction du temps obtenue au cours du palier de contrainte.

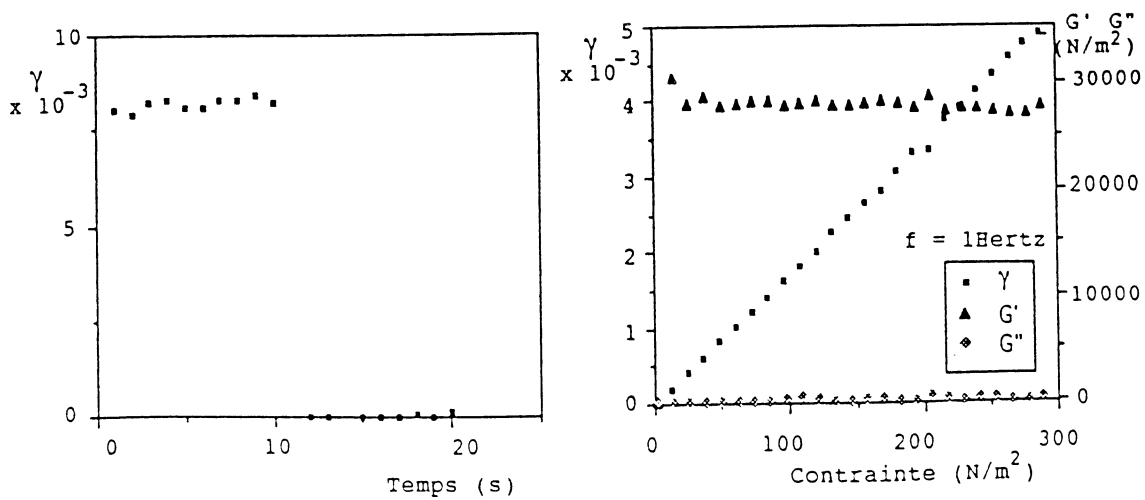


Figure 3: A) Mesure en mode fluage: déformation en fonction du temps consécutif à un échelon de contrainte de 10 s et d'amplitude 200N/m².
 B) Mesure en mode oscillation: variation de la déformation et des modules G' et G'' en fonction de la contrainte.

ETUDE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE SUSPENSIONS DE DIOXYDE DE TITANE EN SOLUTION AQUEUSE EN PRESENCE D'IONS CALCIUM

F. MANGE*, A. PIERRE, M. MOAN***, P. COUCHOT*, A. FOISSY***

*Laboratoire d'Electrochimie des Solides – UFR Sciences et Techniques
16, Route de Gray – 25030 BESANCON

**Laboratoire de Corrosion et de Traitement de Surfaces – UFR Sciences et
Techniques – 16, Route de Gray – 25030 BESANCON

***Laboratoire de Mécanique Physique – IUT Brest
Rue Kergoat – 29200 BREST

Résumé

L'étude rhéologique des suspensions aqueuses diluées (2 % et 4 %) et concentrées de TiO_2 , en fonction de la teneur en calcium (Ca^{2+}) dans la suspension est effectuée.

Les rhéogrammes des suspensions sont traités suivant le modèle de BINGHAM. Les valeurs de seuils d'écoulement et des viscosités plastiques présentent un maximum qui correspond à un rapport concentration en Ca^{2+} /surface de TiO_2 indépendant de la concentration de la suspension en TiO_2 .

On étudie également l'influence des traitements aux ultra-sons des suspensions sur leurs propriétés rhéologiques.

L'évolution des propriétés rhéologiques est reliée à la morphologie des agrégats, et à leur dimension fractale.

CARACTERISATION RHEOLOGIQUE EN REGIME STATIONNAIRE ET INSTATIONNAIRE D'UN FLUIDE DE FORAGE

P. BERTHIER, P. FLAUD

L.B.H.P., Université ParisVII - CNRS URA 343
2, Place Jussieu - 75005 PARIS

INTRODUCTION

Dans l'industrie pétrolière, le problème posé par la caractérisation rhéologique des fluides de forage a vu son importance grandir dans les trente dernières années. Les modèles rhéologiques utilisés jusqu'à présent sont les modèles de Casson, de Bingham et d'Herschel Buckley. Il nous est donc apparu intéressant d'utiliser un modèle plus général. Les dispersions représentatives des fluides de forage sont essentiellement des suspensions de bentonite, qui par leurs caractéristiques physico-chimiques fournissent des matériaux adaptés aux travaux de forage. Nous avons choisi de disperser des particules de silice dans les suspensions de bentonite. La silice modélise les particules rocheuses que le fluide est susceptible de remonter à la surface.

COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE EN REGIME STATIONNAIRE

Nous avons utilisé le modèle de Quémada en régime stationnaire qui met en jeu des paramètres physiquement interprétables et qui inclut explicitement la dépendance en concentration de la phase dispersée. La contrainte s'écrit :

$$\tau = \tau_y + \mu \dot{\gamma} \text{ avec } \mu = \mu_s \left(1 - \frac{K\phi}{2} \right)^{-2} \quad (1)$$

et ϕ : la fraction volumique; μ : la viscosité de la suspension; μ_s : la viscosité de la phase suspendante; τ_y : la contrainte seuil et K: le facteur de structure définit par :

$$K = \frac{K_0 + \sqrt{t_c \dot{\gamma}} K_\infty}{1 + \sqrt{t_c \dot{\gamma}}} \quad (2)$$

où K_0 : facteur de structure à bas cisaillement; K_∞ : facteur de structure à haut cisaillement et t_c : temps caractéristique

Notre travail est axé sur la recherche d'équations simples reliant des paramètres rhéologiques (K_0, K_∞ et t_c) et la concentration en silice et en bentonite. Une analyse séparée du comportement stationnaire des deux phases composant ces suspensions a en premier lieu été effectuée.

C'est en fonction de la fraction massique que nous avons analysé les données expérimentales, cette fraction étant en effet la seule mesurable.

La suspension de silice présente un comportement newtonien. La viscosité relative en fonction de la concentration en silice s'écrit:

$$\mu_r = \left(1 - \frac{3.45}{2} \phi_s\right)^{-2} \quad (3)$$

où ϕ_s est la fraction massique de silice

Les suspensions de bentonite présentent un comportement non newtonien et possèdent une contrainte seuil. Les résultats théoriques obtenus avec le modèle de Quémada sont en parfait accord avec les données expérimentales. Une modélisation des paramètres du modèle en fonction de la concentration a été effectuée. Nous trouvons :

$$\ln \tau_y = 13,86 + 4,72 \ln \phi_b \quad (4)$$

$$1/K_\infty = 0,573 \phi_b + 0,00641 \quad (5)$$

$$1/K_0 = 0,446 \phi_b + 0,00385 \quad (6)$$

$$t_c = 0,015s \quad (7)$$

Cette modélisation simple des paramètres de Quémada en fonction de la fraction massique de bentonite nous fournit un moyen simple de prédire le comportement rhéologique de telles suspensions. D'autre part, connaissant la viscosité à forte vitesse de cisaillement d'une suspension, la fraction massique de bentonite est connue à $\pm 0,5\%$.

Une caractérisation des dispersions biphasiques a été ensuite étudiée. Il est apparu que la prise en compte d'une phase suspendante non newtonienne dans le cadre de la théorie utilisée. Il a donc été nécessaire d'étudier ces suspensions en prenant une phase continue newtonienne (suspension de silice) et une phase dispersée non newtonienne (suspension de bentonite). En effet, la structure bentonitique ne semble pas être une structure homogène et continue, les particules de bentonite pouvant constituer des agrégats de taille plus importante que les particules de silice. Il existe des relations simples entre les facteurs de structure K_0 et K_∞ , le temps caractéristique t_c et la contrainte seuil τ_y avec la concentration en bentonite pour chaque concentration de la phase continue. Les relations sont de la même forme que les équations (4), (5), (6). Le temps caractéristique lui, est une fonction décroissante de la concentration.

COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE EN REGIME INSTATIONNAIRE

Les caractéristiques thixotrope et viscoélastique linéaire ont été mises en évidence par des expériences de fluage et des mesures d'écoulement instationnaire. Un modèle élastothixotrope a été utilisé pour décrire le comportement rhéologique en régime instationnaire. Il a été possible de définir un domaine où la viscoélasticité reste linéaire en fonction de la sollicitation. La fig. n°1 représente la variation de la contrainte seuil et de ce domaine en fonction de la concentration de bentonite.

Dans ce domaine et sous une sollicitation en échelon de contrainte, les échantillons présentent un comportement liquide avec une élasticité instantanée. Les résultats théoriques obtenus avec un modèle viscoélastique de type Maxwell généralisé à quatre éléments sont en parfait accord avec les fonctions de fluage expérimentales. Le modèle s'écrit de la façon suivante:

$$\beta \ddot{\tau} + \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\mu} = \dot{\gamma} + t_0 \ddot{\gamma} \quad (8)$$

où β/t_0 : représente l'élasticité instantané; G : le module de relaxation et μ : la viscosité

Dans le cas où la sollicitation n'appartient pas au domaine linéaire, les expériences où le matériau est soumis à une excitation triangulaire en contrainte ou en vitesse de cisaillement font apparaître des boucles d'hystérèse. Celles-ci mettent en évidence le fort caractère élastothixotrope des suspensions. Le modèle précédent est utilisé pour modéliser les résultats expérimentaux. On supposera que seule la viscosité présente une variation temporelle. Celle-ci est décrite par le modèle de Quémada. On peut résoudre cette équation différentielle, en supposant la sollicitation en contrainte connue. L'évolution de la vitesse de cisaillement en fonction du temps peut s'écrire sous la forme:

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{1}{t_0} \int_{0^+}^t S(t) e^{-\frac{t-t'}{t_0}} dt + \dot{\gamma}(0^+) e^{-\frac{t}{t_0}} \quad (9)$$

$$\text{où } S(t) = \beta \ddot{\tau}(t) + \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\mu(t)} \quad (10)$$

Le calcul des valeurs initiales est obtenu en intégrant terme à terme l'équation différentielle dans l'intervalle de temps $[0^-, 0^+]$. Il vient:

$$\Delta \dot{\gamma}(0) = \frac{\beta}{t_0} \Delta \dot{\tau}(0) + \frac{1}{t_0} \left(\frac{1}{G} - \frac{\beta}{t_0} \right) \Delta \tau(0) \quad (11)$$

sachant que le comportement élastique instantané s'écrit:

$$\Delta \gamma(0) = \frac{\beta}{t_0} \Delta \tau(0) \quad (12)$$

Nous avons ajusté les résultats théoriques de l'équation (9) aux données expérimentales obtenues après une excitation en contrainte.

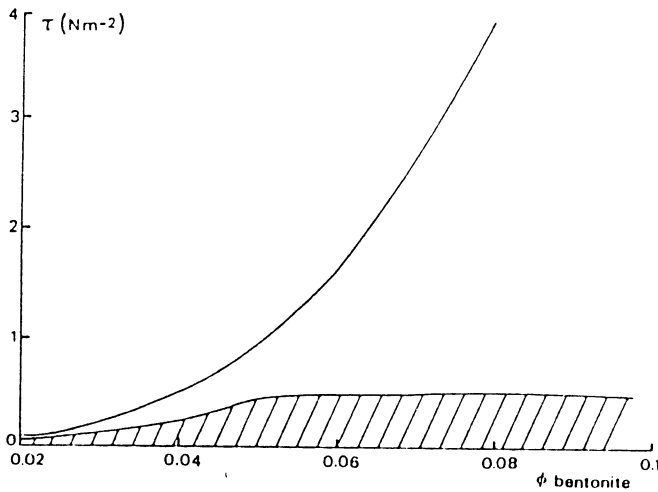


Fig 1: domaine de validité de la viscoélasticité linéaire en fonction de la concentration

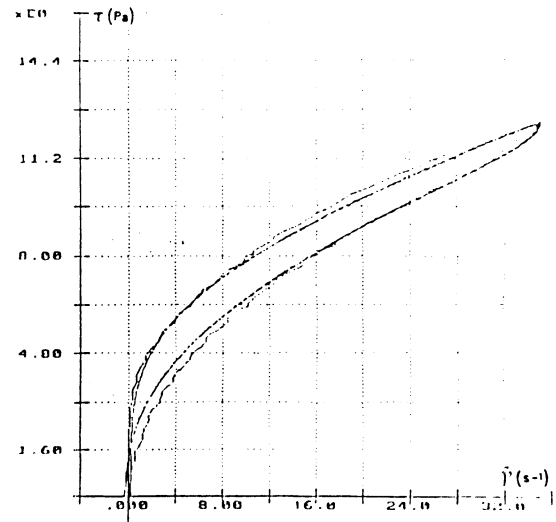


Fig 2: Ajustement de l'équation (9) sur les données expérimentales (excitation en contrainte)

La sollicitation en contrainte étant une fonction continue, il est impossible d'obtenir de réponses élastiques instantanées. On restreint alors le modèle à $\beta=0$.

Dans le cas où l'on considère une excitation en vitesse de cisaillement, les réponses en contrainte se mettent sous la forme:

$$\tau(t) = \tau(0^+) e^{-\frac{Gt}{\mu}} + G \int_0^t S'(t') e^{-\frac{G(t-t')}{\mu}} dt' \quad (13)$$

avec $S'(t) = \dot{\gamma}(t) + t_0 \ddot{\gamma}(t)$ (14)

Il a été impossible d'ajuster cette équation aux données expérimentales obtenues après une excitation en vitesse de cisaillement. Ni la forme, ni l'amplitude des aires d'hystérèse n'étaient décrites par l'équation (13).

Ce modèle décrit toutefois l'évolution de l'amplitude de l'aire de thixotropie en fonction de la concentration quel que soit le type d'excitation. En effet, nous avons constaté que l'amplitude de l'aire augmentait avec une augmentation de la concentration pour une excitation en contrainte. Le phénomène inverse se produit pour une excitation en vitesse de cisaillement.

La modélisation des phénomènes dépendants temps reste encore un problème ouvert. L'étude du comportement élastothixotrope passe par une meilleure détermination de la structure des matériaux et par la définition précise d'un modèle cinétique décrivant l'état du système.

ETUDE DE LA THIXOTROPIE D'UNE BOUE BENTONITIQUE

J.M. FLEUREAU, A. AISSAOUIA

Laboratoire de Mécanique (sols, structures & matériaux), URA 850 CNRS
Ecole Centrale de Paris - 92295 CHATENAY-MALABRY

RESUME

L'étude expérimentale réalisée sur deux bentonites utilisées pour la fabrication de boues de forage met en évidence le caractère thixotrope classique de la bentonite du Wyoming et le comportement mixte plus complexe de la bentonite verte.

INTRODUCTION

Une boue argileuse de forage, à base de bentonite, est composée de particules sub-microniques dispersées dans de l'eau. Ces particules sont constituées de feuillets électriquement chargés, très minces, flexibles, qui s'accolent et s'enchevêtrent [5]. En raison des interactions entre les feuillets, la boue ne s'écoule pas comme de l'eau : c'est un solide mou dont la structure est un réseau continu, lamellaire, poreux, qui ressemble à un mille-feuille [4].

En cours de forage, la boue est injectée au sommet du train de tiges (tête d'injection) vers le fond du puits, traverse le trépan, remonte chargée de débris par l'espace annulaire et enfin, retourne en surface pour passer à travers des tamis vibrants. Ainsi, la thixotropie de la boue contribue positivement:

- à la facilité de circulation, par réduction de la viscosité à grande vitesse de circulation (remaniement important);
- en s'opposant à la sédimentation des débris (en cas d'arrêt de la circulation);
- en augmentant la cohésion des abords du puits (la boue s'achemine à travers les couches perméables puis elle se transforme en gel).

En revanche, l'antithixotropie de la boue pose des problèmes d'utilisation, en augmentant sa viscosité durant la circulation. Dans ce cas la séparation des déblais devient délicate en surface et les pertes de charge sont élevées et risquent, notamment dans un forage profond, de devenir incompatibles avec la puissance des installations de pompage [1].

Le présent article présente l'étude de la thixotropie de deux bentonites : la bentonite verte (CLARSOL KC1 de SOBREP), qui est une argile d'étanchéification (injections sous barrages, voiles d'étanchéité) et la bentonite du Wyoming (de MILPARKS CKS DRILLING FLUIDS) employée surtout pour la fabrication des fluides de forage.

MATERIAUX ET METHODES:

La poudre sèche d'argile est mélangée à la quantité d'eau choisie à l'aide d'un malaxeur, jusqu'à l'obtention d'une boue homogène. La teneur en eau est mesurée avant le stockage de l'échantillon et juste avant l'utilisation.

Les caractéristiques de granulométrie et de plasticité des matériaux sont indiquées dans le Tableau I ci-dessous.

Tableau I - Caractéristiques des matériaux étudiés

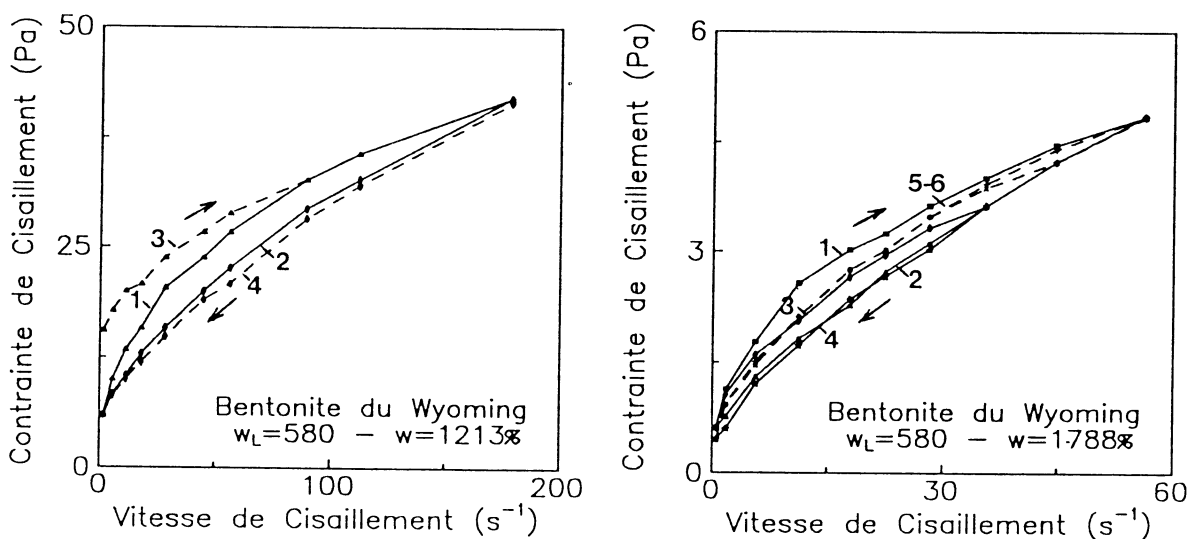
	% < 2 μm	Lim. Liquidité w_L	Lim. Plasticité w_P
Bentonite du Wyoming	80	580	40
Bentonite verte	69	105	51

L'appareil employé pour les essais est un rhéogoniomètre de Weissenberg à vitesse imposée et à géométrie "cône-plan". On enregistre le couple correspondant à chaque vitesse. Quelques essais complémentaires ont été réalisés à l'aide du rhéomètre CARRI-MED de la Société RHEO (Palaiseau).

L'étude a été effectuée en utilisant la méthode dite d'"hystérésis", qui consiste à balayer une gamme de vitesses d'abord dans un sens croissant (courbe montée ou courbe aller), puis dans le sens inverse (courbe descente ou courbe retour).

RESULTATS ET DISCUSSION

Les Figs. 1 et 2 présentent les résultats relatifs à la bentonite du Wyoming pour deux teneurs en eau : 1213 % ($\approx 2 w_L$) et 1788 % ($\approx 3 w_L$).



Figs. 1 et 2 - Cycles aller-retour au rhéogoniomètre de Weissenberg sur la bentonite du Wyoming

Dans le premier cas, deux cycles ont été effectués : un premier cycle juste après un remaniement intensif à 37 tr/mn (1-2) et un second cycle en renouvelant l'échantillon sans remaniement (3-4). Pour la seconde teneur en eau, trois cycles successifs ont été réalisés. On note ici que la courbe descente est toujours située au dessous de la courbe montée. A force de répéter les cycles, on tend vers un cycle final fermé où la courbe montée et la courbe descente se superposent.

Ces résultats, et ceux d'autres essais [1] non présentés ici (mesure de la cohésion non drainée en fonction du temps de repos de l'échantillon à l'aide d'un scissomètre ou vane-test de mécanique des sols, autres mesures de viscosimétrie au rhéogoniomètre de Weissenberg cône-plan/couette), mettent en évidence le caractère thixotrope de la bentonite du Wyoming :

- laissée au repos, elle se transforme en gel, et redevient fluide aussitôt remaniée (résultats du vane-test);
- à vitesse constante, sa viscosité diminue durant la rotation et, plus élevée est la vitesse de cisaillement, plus faible est la viscosité apparente (résultats de la viscosimétrie).

Les Figs. 3 à 6 présentent les résultats d'essais sur la bentonite verte. La Fig. 3 montre l'effet de l'âge de l'échantillon : bien que la suspension soit fortement remaniée avant chaque essai, les valeurs mesurées sont plus élevées lorsque la durée de stockage augmente. En se basant sur ces résultats et sur ceux du vane-test, qui mettent en évidence une augmentation de cohésion avec le temps de repos, on peut estimer qu'il s'agit d'un matériau thixotrope.

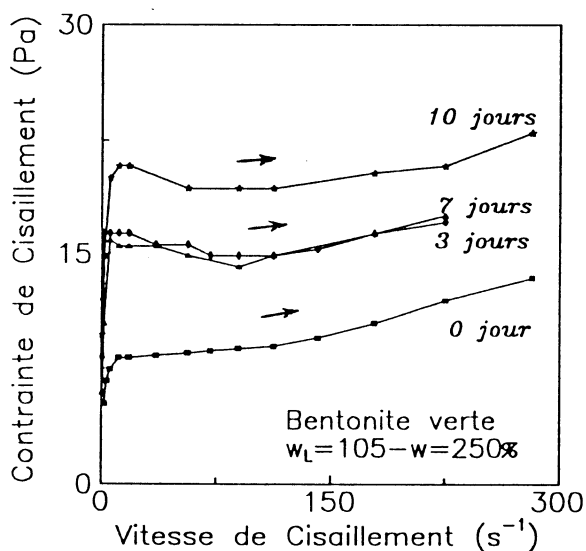


Fig. 3 - Courbes aller au rhéogoniomètre de Weissenberg sur la bentonite verte, selon l'âge de la suspension

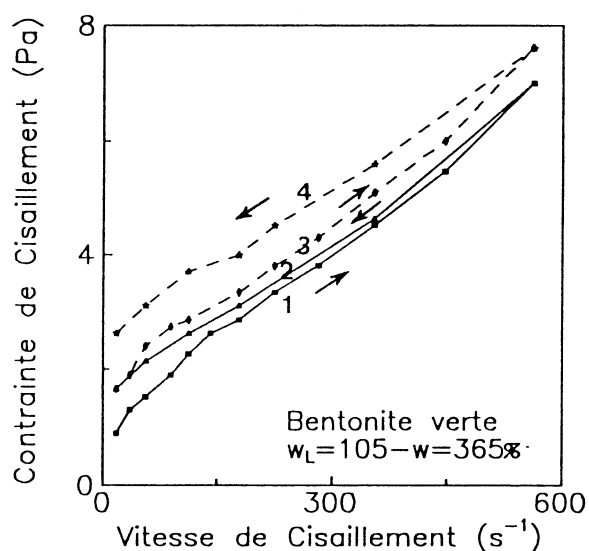
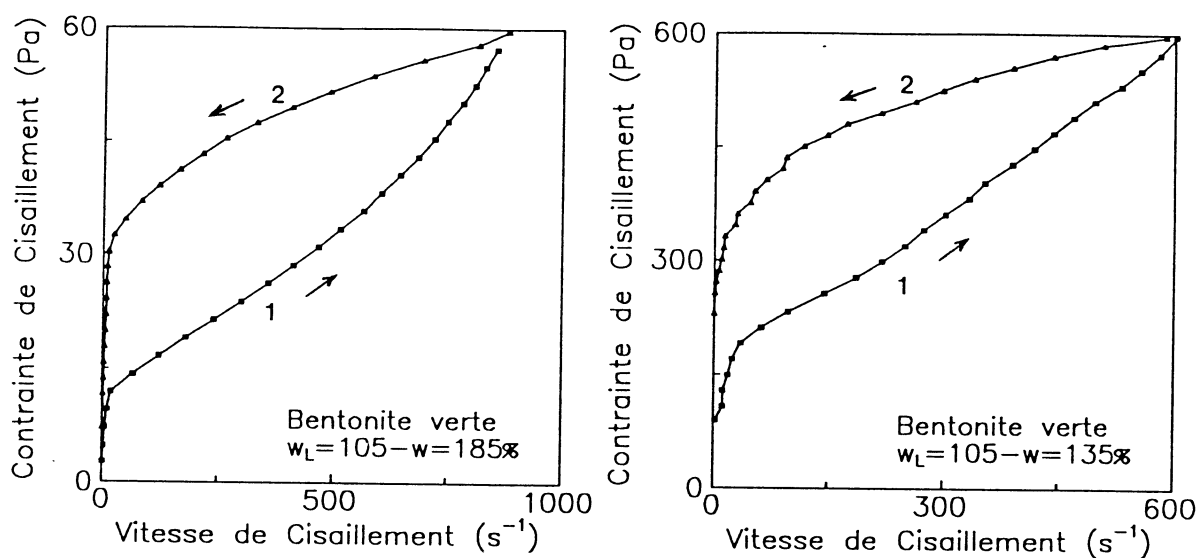


Fig. 4 - Cycles aller-retour au rhéogoniomètre de Weissenberg sur la bentonite verte

La Fig. 4, en revanche, montre que la répétition des cycles entraîne un durcissement de l'échantillon : la contrainte de cisaillement croît pendant l'essai et la courbe descente est toujours située au dessus de la courbe montée.

Pour confirmer ces résultats, des mesures de contrôle ont été effectuées à l'aide du rhéomètre CARRI-MED dans lequel la durée réduite des essais (4 minutes) élimine toute possibilité de séchage des échantillons. Les résultats obtenus (Figs. 5 et 6) sont tout-à-fait en accord avec ceux du rhéogoniomètre.



Figs. 5 et 6 - Cycle aller-retour au rhéomètre Carri-Med sur la bentonite verte

Ce type de comportement a été également rapporté par d'autres auteurs ([2], [3], [6]), sans qu'aucune explication satisfaisante ne soit donnée quant à son origine. On peut penser que, pour une argile initialement très peu dense, le cisaillement provoque un compactage qui augmente la résistance du matériau et explique son comportement apparemment antithixotrope. Ce phénomène est observé couramment lors d'essais triaxiaux sur des échantillons normalement consolidés d'argile.

CONCLUSION

Pour étudier la thixotropie d'une suspension argileuse, il est donc nécessaire de rassembler les résultats de plusieurs essais différents (vane-test, viscosimètres).

Les résultats obtenus mettent en évidence le comportement thixotrope classique de la bentonite du Wyoming, bien adaptée à la fabrication des boues de forage. Dans les mêmes conditions, la bentonite verte présente un caractère antithixotrope lors de certains essais, qui pourrait s'expliquer par une contractance sous l'effet du déviateur de contraintes. Il s'agit donc dans ce cas d'un comportement complexe, résultant de la superposition d'une thixotropie classique et de la déformation du sol.

REFERENCES

1. AISSAOUIA, A. "Etude du comportement rhéologique des boues bentonitiques de forage à l'aide du rhéogoniomètre de Weissenberg", Thèse en cours, Ecole Centrale de Paris.
2. GABRYSH, A.F, TAIKYUE REE, EYRING, H. et al. Trans. Soc. Rheol., 1961, n° 5, pp. 67-84.
3. RASEKH, H., ROSE, K.W and WORRALL, W.E, , British Ceramic Trans. J., 1987, n° 86, pp. 132-135.
4. TESSIER, D. "Etude expérimentale de l'organisation des mat. argileux" Thèse d'état, Université de Paris VII, 1984.
5. VAN DAMME, H., LEMAIRE, E. LEVITZ, P. Pour la Science, Sept. 1991, n° 167.
6. WORRALL, W.E and TULIANI, S. Trans. British Ceramics Soc., 1964, pp. 167-185.

IMPORTANCE OF INERTIA CORRECTION FOR CONTROLLED STRESS RHEOMETERS

A.J.P. FRANCK

RHEOMETRICS Europe GmbH, Hahnstrasse 70
D - 6000 FRANKFURT 71

1. INTRODUCTION

In rotational rheometers, inertia of the material sample and the instrument itself may affect the test results significantly, both in dynamic and transient flows. Sample inertia is usually neglectable for sample viscosities lower than 10 mPas, unless the gap in the sample holder, parallel plates or couette for example, becomes too large. (1)

In controlled strain instruments the actuator is part of a closed loop and generates the torque to overcome the viscosity of the material as well as the inertia of the accelerating sample holder. Only inertia effects of the torque transducer itself are present and can usually be neglected. Sensitive transducers with a weak spring or torsion bar may have inertia problems during start-up and dynamic experiments (the stiffness is directly coupled to inertia effects). Frequency response and sensitivity of the force rebalance transducers (FRT) however are largely decoupled - thus they are much better suited for testing low viscous fluids. (2)

The design of controlled stress instruments is quite different. The actuator generating the torque operates in an open loop. This means, that the applied torque is needed to overcome drag and inertia effects of the rotating sample holder as well as the sample resistance to the flow. The inertia effects can cause response delays of several seconds for samples with viscosities up to 0.1 Pas. These delays severely limit transient creep, recovery, ramp (thixotropic loops) and

dynamic testing. (3)

In a controlled stress instrument (reference here is made to the new Rheometrics controlled stress rheometer DSR) a drag cup motor is used to generate the torque. The cup and a high resolution encoder are mounted to the rotor, which is supported by an air bearing. The low torque limit is governed by the bearing rather than by the torque output of the motor. Environmental control units appropriate to the sample under test (fluids bath, electrically heated plates, Peltier controlled plates) are easily exchanged. The DSR operates in dynamic (frequency-, stress-, time-sweeps) and transient (multistep creep/recovery, ramping of stress, ... etc) modes. Inertia compensation routines are available for the dynamic and all transient test modes.

In the following the effects of inertia in dynamic, ramping and creep/recovery experiments are shown. Procedures for correcting the instrument inertia are given and their impact on the test results presented.

2. THEORY

The torque $M(t)$, imposed by the drag cup motor in a controlled stress rheometer produces several effects (Figure 1). First it causes the sample under test to flow (M_f). At the same time it must also overcome the viscous drag M_d in the air bearing and provide a torque M_i as needed to change the angular velocity $\Omega(t)$ of the rotor.

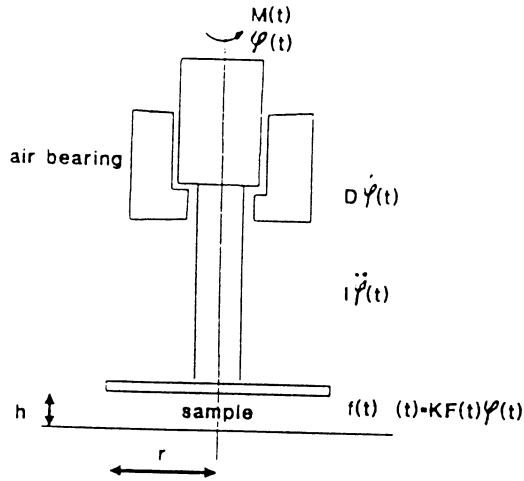


Figure 1: Torque balance in the stress head

$$M(t) = M_f + M_d + M_i \quad (1)$$

M_f is the corrected torque, that is responsible for the sample deformation:

$$M_f = f(t) \varphi(t) \quad (2)$$

For a Newtonian fluid $f(t) \varphi(t) = \eta \Omega(t)/K$, $\varphi(t)$ is the angular position, η the Newtonian viscosity and K a geometry constant. For the parallel plate geometry in figure 1, $K = 2h/\tau r^4$; h is the gap and r the radius.

The viscous drag of the air bearing is not neglectable at low stresses and given by:

$$M_d = D \dot{\Omega}(t) \quad (3)$$

D is a drag coefficient and is best determined experimentally by performing a creep test without sample.

Neglecting the sample inertia, the accelerating torque M_i is given by:

$$M_i = I \ddot{\varphi}(t) = I \ddot{\Omega}(t) \quad (4)$$

Combining equations (1) to (4) provides the torque balance in the stress head as shown in figure 1:

$$M(t) = (F(t)/K) \varphi(t) + D \dot{\varphi}(t) + I \ddot{\varphi}(t)$$

$$M(t)/I = F(t)/IK \varphi(t) + D/I \dot{\varphi}(t) + \ddot{\varphi}(t) \quad (5)$$

$F(t)$ is the material function, K the geometry constant.

By assuming a Newtonian fluid and by neglecting the contributions of the air bearing, the differential equation (5) reduces to:

$$M(t)/I = (\dot{\varphi}(t)/\tau) + \ddot{\varphi}(t) \quad (6)$$

with $\tau = IK/\eta$ the system response time.

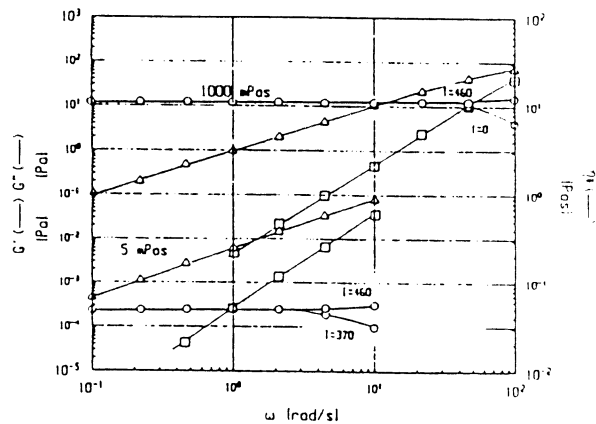


Figure 2: G' , G'' , η^* for a 5 and a 1000 mPas silicone oil

3. EFFECTS OF INERTIA IN DYNAMIC TESTS

In a dynamic test a sinusoidal torque ($M(t) = M_0 \sin \omega t$) is applied to the sample. A solution of equation(5) for dynamic testing is given in reference (4). Figure 2 shows the result in terms of G' , G'' and η^* for a 1000 mPas and a 5 mPas silicone oil. For the high viscous oil, dynamic testing was easily done up to 100 rad/s. The inertia correction is small and only significant above 10 rad/s. However for the 5 mPas silicone oil, at frequencies above 10 rad/s, reliable data could not be generated. This is due

to the fact, that the torque necessary for deforming the sample is very small compared to the torque needed to overcome the inertia. The effects of inertia above 1 rad/s for the low viscous oil are considerable and an accurate correction for the inertia is important in order to obtain reliable dynamic data.

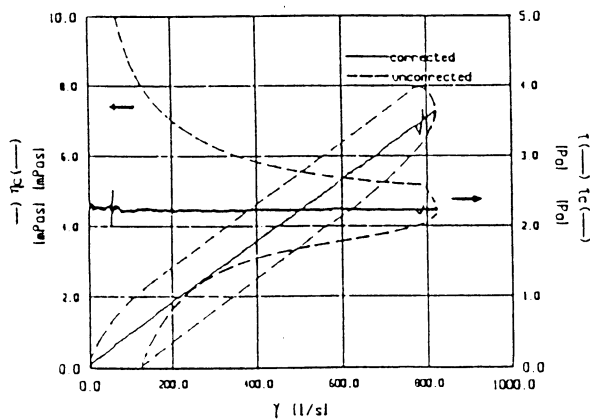


Figure 3: Stress ramp for a 5 mPas silicone oil

4. INERTIA CORRECTION IN STRESS RAMPS (THIXOTROPIC LOOPS)

A solution of equation (5) for stress ramp experiments is derived in (3). In a stress ramp experiment, the stress is linearly increased from zero to a final stress value and decreased to zero in a defined time interval. The shorter this time interval, compared to the system response time, the larger the effect of inertia. Figure 3 shows data for the 5 mPas silicone oil. The response time of the system is 7.5 s, ramping time is 90 s and final stress value 0.5 Pa. If not corrected, the silicone oil shows a behaviour similar to a thixotropic fluid. Correcting for inertia ($I=460 \text{ gcm}^2$), which can be easily done during the experiment, reduces the apparent viscosity to a rate independent Newtonian viscosity. Also the hysteresis in the stress vs. rate plot disappears.

5. CORRECTION OF INERTIA IN MULTISTEP STRESS EXPERIMENTS

In a step stress (start up) experiment, the inertia delays the deformation of the sample. This

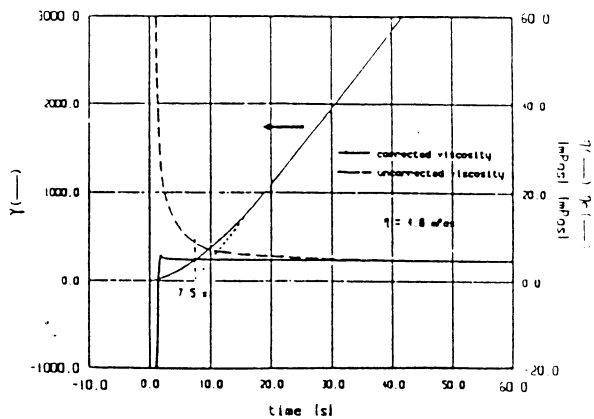


Figure 4: Start-up experiment with a 5 mPas silicone oil

is shown in Figure 4 for the low viscosity (5 mPas) silicone oil. Also the system response time ($\tau = KI/\eta$) is 7.5 s, the effects of inertia on the deformation rate i.e. viscosity become only neglectable after 20 to 30 s. Correcting the raw data for the inertia effect, generates a correct sample viscosity already after 2 seconds.

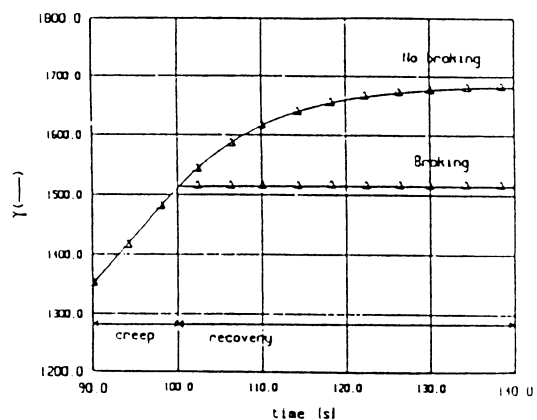


Figure 5: Effect of the active inertia control on the recovery of a 5 mPas silicone oil

Whereas in the start up experiment the inertia delays the sample deformation, in the recovery test (the stress is stepped down to zero) the kinetic energy of the rotor of the stress head tends to deform the sample further (Figure 5). In order to measure the correct recoverable

deformation of a viscoelastic fluid, the kinetic energy of the rotor must be destroyed prior to the recovery test. This is being done in the DSR by applying a well defined negative torque over a very short period of time, just before the recovery test starts. Figure 5 shows the effect of an active inertia braking for the 5 mPas silicone oil. The rotor of the stress head stops virtually instantaneously, as expected for a Newtonian fluid.

6. CONCLUSION

Inertia correction and control is essential for testing low viscous materials, using controlled stress rheometers. With increasing viscosity above 1 Pas, i.e. decreasing reponse time of the test system (instrument and sample) below 0.1 s, the need for this correction vanishes during transient testing. For dynamic testing at frequencies above 50 - 100 rad/s, inertia cannot be neglected, even for high viscous materials as polymer melts.

Whereas in most cases, inertia correction can be done after the test is completed, an active real time inertia control is necessary for multistep creep/recovery experiments.

REFERENCES

- 1 Grehlinger, M Rheometrics internal document
- 2 Franck A.J. Presented at the conference "New techniques in experimental rheology", Reading Berkshire, 9-11 September, 1985
- 3 Krieger, I.M. J.Rheol.,34,4 (1990) 471-483
- 4 Jones, T.E.R., Davies, J.M., Barnes H.A Proc.LX Intl. Congress on Rheology, Mexico, 1984, Vol. 3, pp. 45

LATEX POLYSTYRENE ET COPOLYMERE AVEC LE STYRENE SULFONATE A DENSITE SUPERFICIELLE DE CHARGE VARIABLE : COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

B. DUMONT, C. GRAILLAT, A. GUYOT, F. VIDAL

Laboratoire des Matériaux Organiques, CNRS - 69390 VERNAISON

I Introduction

Les dispersions solide liquide ont de nombreuses applications industrielles dans des domaines très variés tels que peintures, colorants pigments, cosmétiques, céramiques, produits pharmaceutiques, pesticides etc. Le contrôle des propriétés de ces systèmes a une grande importance, aussi bien lors de la préparation que lorsqu'il s'agit de la stabilité au stockage ou des applications. Les principaux paramètres gouvernant ces propriétés sont:

- taille et distribution de taille des particules (100 à 1000 nm)
- forces d'interaction entre particules
- fraction en volume de la phase dispersée

L'intérêt de l'étude du comportement rhéologique est à la fois théorique et pratique (1-4). Les colloïdes polymères forment des dispersions qui peuvent être très bien caractérisées (taille, densité de charge superficielle, stabilité) et qui correspondent tout à fait à des modèles idéaux (5,6). Dans le cas d'applications telles que des revêtements la rhéologie a un effet primordial sur les propriétés de ce revêtement.

Dans ce travail notre objectif est d'étudier l'influence des charges de surface sur les propriétés rhéologiques et la stabilité de colloïdes modèles de polystyrène ou de copolymère polystyrène comonomère ionogène (styrène sulfonate, maléate). Les tailles de particules sont comprises entre 100 et 200 nm, les groupements en surface sont des groupes SO_3^- dans le cas de latex fortement chargés, en particulier les copolymères styrène - styrène sulfonate, ou des groupes SO_3^- et SO_4^- pour les latex les moins chargés.

Les interactions entre particules dans ces systèmes peuvent aussi être modulées et contrôlées par différentes techniques, en particulier par des mesures mécaniques dynamiques. Pour un latex de taille et de densité de charge donnée, l'état de la dispersion, gel ou fluide, sera fonction en particulier, de la fraction volumique. Les caractéristiques rhéologiques n^* , G' , G'' , $\tan(\delta)$ varieront en fonction de la fraction volumique, de la taille et de la densité de charge superficielle.

II Processus expérimental

Synthèse et caractérisation des latex: (exemple de formulation):

- 1 Latex polystyrène (100 nm)

eau	900g	
styrène	90g	Température 70 °C
SDS (émulsifiant)	1,4g	Agitation 250 tours/minute
K ₂ S ₂ O ₈	0,75g	
Na ₂ S ₂ O ₅	0,75g	

- 2 Copolymère styrène - styrène sulfonate

Pour augmenter encore la densité de charge on ajoute en semi continu à une semence de polystyrène:

- le styrène sulfonate dissous dans l'eau
- le styrène

de sorte que le rapport molaire styrène / styrène sulfonate = 10

CARACTERISATION DES LATEX

CODE	Taille des particules (nm)				Densité de charge de surface $\mu\text{C.cm}^{-2}$
	QELS D_z	MET D_n	D_w	$\frac{D_w}{D_n}$	
PSS6	175	153,1	154,4	1,01	2
PSS8	160	144,5	145,3	1,01	2,2
PSS7	170				3,3
PSS10	175	171,8	172,3	1,01	5,2
PSS9	145	118,1	119,2	1,01	11,6
PSS5	175	157,7	158,5	1,01	16,9
CC17	100	94,7	97,1	1,02	0,8
CC5	98	98	99	1,01	2,3
CC11	100	101	102	1,01	5,2

Comportement rhéologique

a) En régime stationnaire la détermination du seuil et de la viscosité a été obtenue à l'aide de l' appareil Carrimed CLS 100

b) Les études en régime oscillant (détermination de n^* , G' , G'' , $\tan(\delta)$) ont été faites à température ambiante à l'aide de l'appareil Rhéométrics RMS-RDS2 équipé d'une cellule de mesure couette. Après un balayage en déformation à fréquence donnée (1 rad.s^{-1}) pour déterminer le domaine linéaire de viscoélasticité on procède à un balayage en fréquence en fixant le taux de déformation à 1%.

III Résultats Discussions

a) Régime stationnaire

Les courbes des variations de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement $\tau = f(D)$ montrent l'existence d'un seuil de contrainte dans le cas des latex de faible diamètre (100 nm) et de faible densité de charge superficielle (figure 1).

D'après I. M. KRIEGER les latex désionisés présentent un seuil qui diminue et peut éventuellement disparaître lorsque la concentration en électrolyte augmente ou que la fraction volumique diminue (7).

Le seuil est caractéristique d'une structure gel, qui consiste en un réseau tridimensionnel de particules reliées entre elles, conséquence d'une agrégation dans une phase continue liquide.

Les variations de la viscosité en fonction de la fraction volumique peuvent suivre différentes lois (Mooney (8), Krieger(9,10), Quemada (11)) en prenant pour Φ une valeur "effective" Φ_{eff} de la fraction volumique qui tient compte de l'épaisseur de la "double couche"

Ces relations donnant les variations de $n_r = n/n_0$ en fonction de la fraction volumique décrivent l'influence de cette dernière dans la mesure où les forces hydrodynamiques sont prépondérantes. Par contre pour des colloïdes électriquement chargés, les caractéristiques d'écoulement et la signification des constantes intervenant dans ces relations sont modifiées. L'influence des charges à la surface des particules est alors principalement définie par les effets électrovisqueux du premier ordre et surtout du second ordre (7).

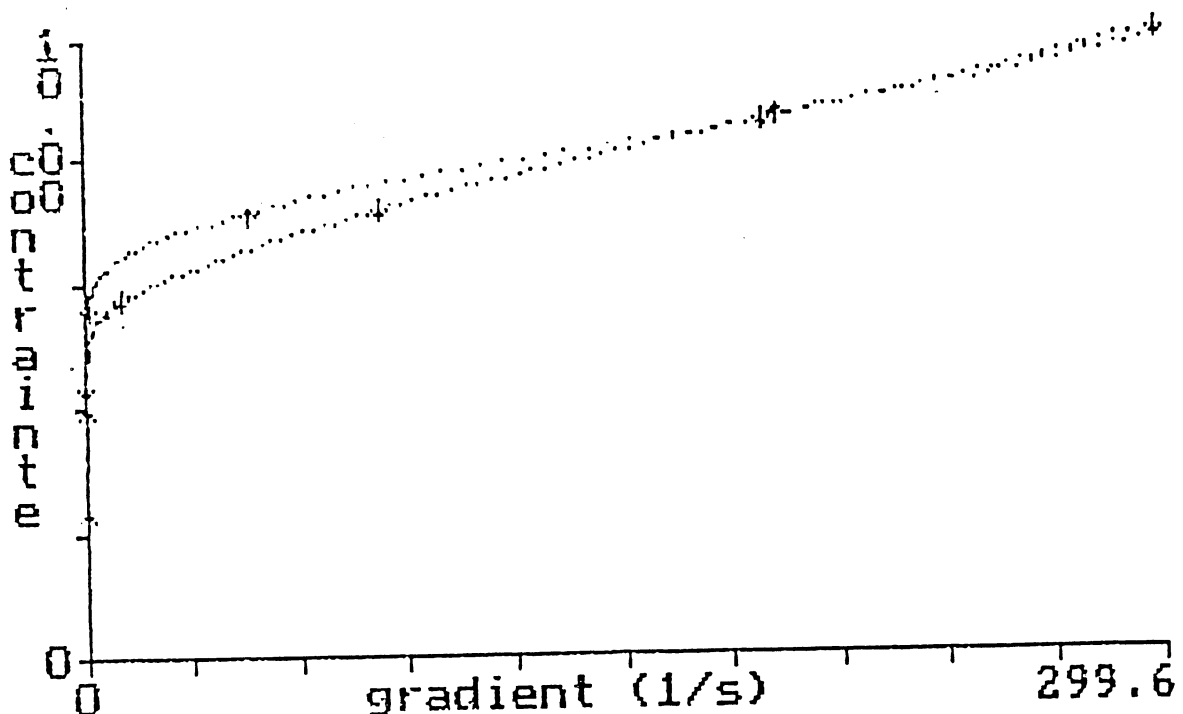


Figure 1

Latex polystyrène: taille: 100 nm; densité superficielle de charge: $2,3 \mu C cm^{-2}$
taux de solide: 25%.

Variation de la contrainte τ_{pa} en fonction du gradient de cisaillement
(\uparrow courbe montante, \downarrow courbe descendante)

g: Suspension faiblement floculée

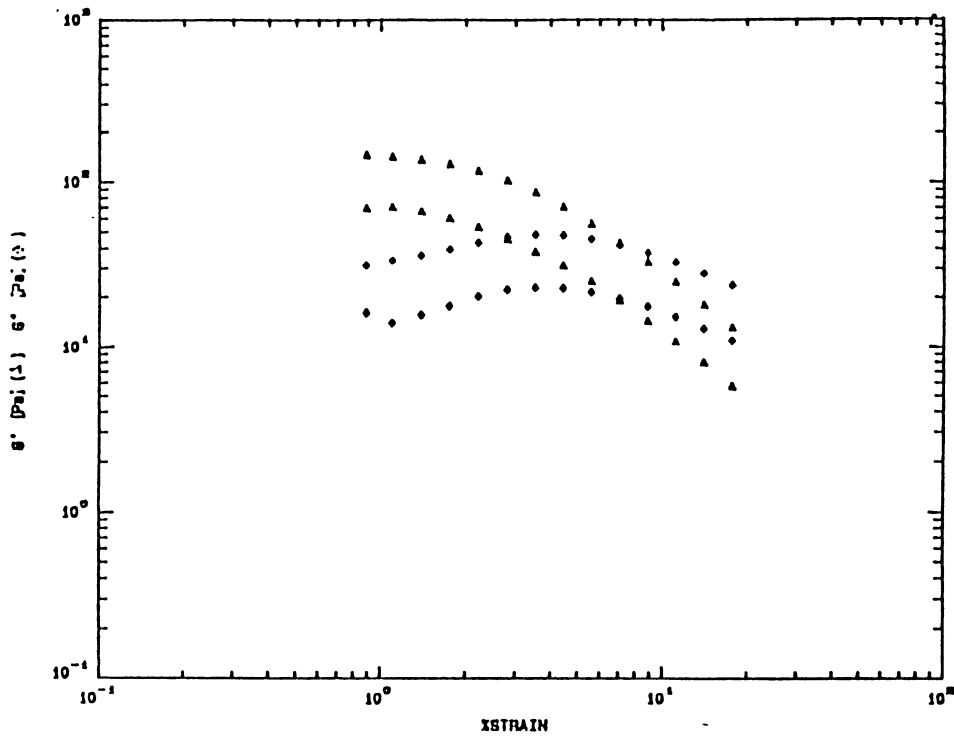


Figure 2

Latex polystyrène: taille: 100 nm; densité superficielle de charge: $5,2 \mu\text{C cm}^{-2}$;
taux de solide: 25 et 29%.

Variation des composantes G' et G'' du module en fonction
du taux de déformation ($f = 1 \text{ rad.s}^{-1}$)

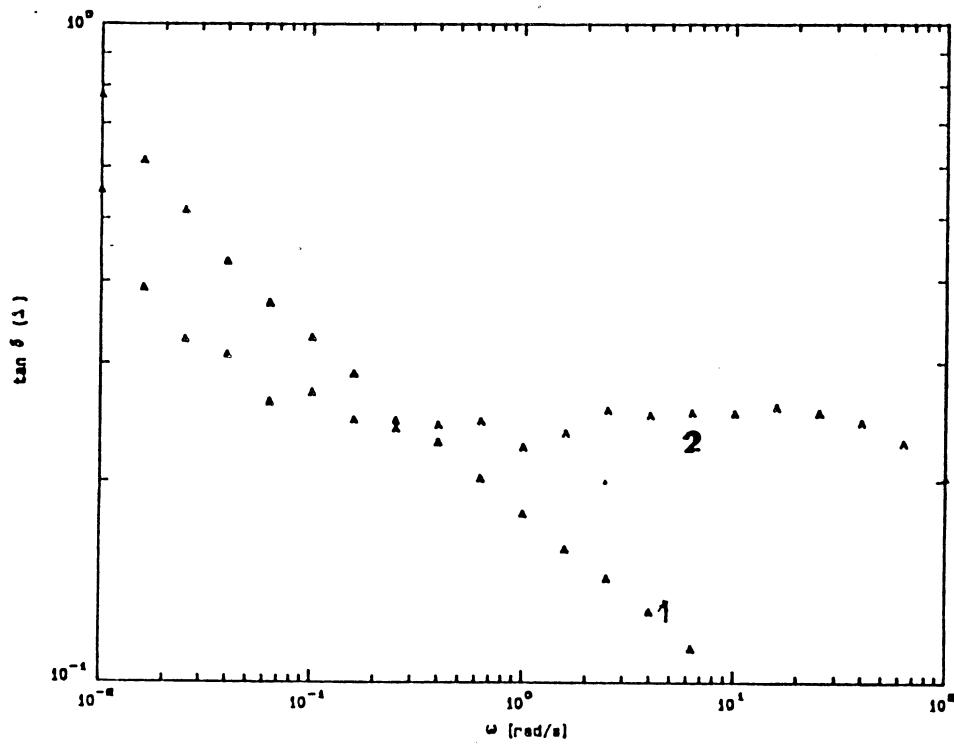


Figure 3

Latex polystyrène: taille: 100 nm; densité superficielle de charge: $5,2 \mu\text{C cm}^{-2}$;
taux de solide: (1): 29 et (2): 25%.

Variation de $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence.

b) Régime oscillant

Pour un grand nombre de latex de différentes densités de charge superficielle, on a pu mettre en évidence une zone de déformation dans laquelle les lois de la viscoélasticité linéaire s'appliquent (figure 2). On suit alors les variations des différentes caractéristiques: G' , G'' , $\tan(\delta)$ et n^* en fonction de la fréquence (10^{-2} à 10^2 rad.s $^{-1}$). On remarque que dans tous les cas G' est supérieur à G'' ; les interactions électrostatiques à longue distance (12-14) qui sont à l'origine de structures très ordonnées, (système cubique à face centrée) sont aussi à l'origine de l'emmagasinement d'énergie (composante élastique). Il y a recouvrement des doubles couches dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres; ce phénomène est d'autant plus important que la taille des particules est faible.

Les valeurs de $\tan(\delta)$ (figure 3) varient dans un intervalle compris de 10^{-2} à 1 pour les latex de 100 nm, le taux de solide pouvant atteindre 30%. La viscosité complexe n^* varie légèrement lorsque la densité superficielle de charge augmente. La sensibilité de l'appareil utilisé est insuffisante pour descendre à des taux de solide tels que l'on puisse noter le passage de l'état gel à l'état fluide ($G'' > G'$) (15).

Des mesures préliminaires avec l'appareil Low Shear 40 (Mettler) ont permis de noter cette transition pour un latex polystyrène 200 nm, 3,3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ entre 15 et 20% de taux de solide environ. Sur ce même latex à des fractions volumiques plus élevées ($> 30\%$), des mesures effectuées sur l'appareil Rhéométrics avaient montré la possibilité de formation de petits agrégats (clusters) très fragiles, qu'une augmentation de la fréquence d'oscillation pouvait détruire (16) (figure 4).

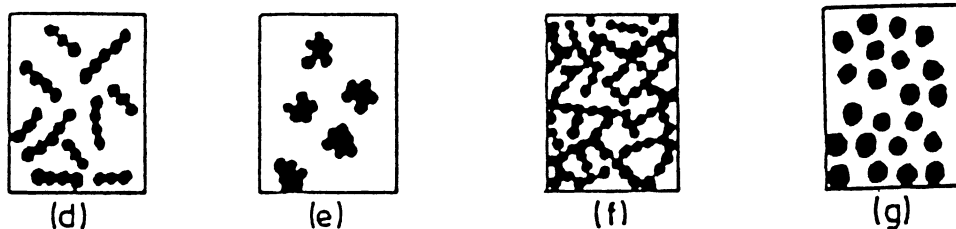


Figure 4

Représentation schématique de l'état de dispersion

d: Suspension coagulée avec agrégats en chaîne

e: Suspension coagulée avec agrégats compact (cluster)

f: Suspension coagulée avec agrégats compact: fraction volumique élevée

g: Suspension faiblement flocculée

Conclusion

Ces différents résultats nous montrent que la densité de charge superficielle a une grande influence sur les caractéristiques rhéologiques; seuil, viscosité, composantes élastique et visqueuse du module. La répulsion électrostatique devrait augmenter avec la densité de charge, mais aussi l'effet électrovisqueux. Pour aller plus loin il faudrait disposer d'un modèle permettant d'évaluer cet effet à partir de données telles que la force ionique, le potentiel de surface, la conductivité et des caractéristiques d'écoulement ou de déformation.

Références:

1. J. W. Goodwin, T. Gregory and J. A. Stile, *Advances in Colloid and Interface Sci.*, 1982, **17**, 185.
2. H. M. Laun, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1984, **123/124**, 335.
3. G. Nägele, R. Klein and H. L. Frisch, *Colloid and Polymer Sci.*, 1988, **266**, 437.
4. D. Quemada, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 1989, **79**, 112.
5. B. Dumont, C. Graillat, C. Pichot, A. Guyot and P. Depraetere, *Polymer Latex III*, *Plastics and Rubber Institute*, London 1989, paper n°13.
6. I. M. Krieger, *Rheology of Polymer Colloids: NATO ASI Series* (1986).
7. I. M. Krieger and M. Eguiluz, *Trans. of the Soc. of Rheology*, 1976, **21:1**, 29.
8. M. Mooney, *J. Colloid Sci.*, 1972, **6**, 162.
9. J. J. Doucherty, Ph. D. Thesis, Case Inst. Tech (1975).
10. I.M. Krieger, *Ad. Coll. and Interface Sci.*, 1972, **3**, 111.
11. D. Quemada, *Rheol. Acta*, 1978, **17**, 632.
12. R. Buscall, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87(9)**, 1365.
13. J. W. Goodwin and R. H. Ottewill, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87(3)**, 357.
14. Y. P. Lee, Ph. D. Thesis, Lehigh University 1991.
15. T. Matsumoto, T. Okubo, *J. Rheol.* 1991, **35(1)**, 135.
16. B. Dumont, C. Graillat, A. Guyot, F. Kern and J. J. Candau, 7th ICSCS, Compiègne 1991.

Les auteurs remercient la société CRAY VALLEY (TOTAL) pour les expériences effectuées sur l'appareil CARRIMED, ainsi que M^r Ph. Portail (E^{ts} LAMY) pour les mesures effectuées sur l'appareil Low Shear 40 (Mettler).

ETUDE DES RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE, LES PROPRIETES D'HYDRATATION ET LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DE SUSPENSIONS D'AMIDON EN MILIEU FORTEMENT HYDRATE

B. COLAS

ENSBANA, Equipe Physico-Chimie et Propriétés Sensorielles
1, Esplanade Erasme, Campus Universitaire - 21000 DIJON

INTRODUCTION

Les propriétés rhéologiques des produits alimentaires, au même titre que d'autres propriétés fonctionnelles, sont en relation directe avec leur microstructure, elle-même déterminée par la nature des molécules ou des particules présentes et par leurs interactions. Quelle que soit la gamme de teneur en eau considérée, la contribution des molécules d'eau à la microstructure des produits est essentielle. Des propriétés aussi diverses que solvatation, rétention d'eau, diffusion, plastification, viscosité, gélification, renvoient explicitement à des phénomènes d'interactions entre l'eau et les autres constituants du produit, sans que l'on puisse dissocier l'influence de l'eau sur ces constituants de celle des constituants sur les propriétés de l'eau.

Les objectifs de notre travail sont de démontrer que la structure d'un système fortement hydraté permet d'expliquer son comportement rhéologique et de mieux comprendre la fonctionnalité de l'eau présente dans le système. Dans cette perspective, l'amidon a été utilisé comme modèle. Ses interactions avec l'eau, empesage en particulier, ont fait l'objet de nombreuses études (BLANSHARD, 1979 ; DUPRAT et al., 1980 ; LUND, 1984). Il présente l'intérêt d'avoir à l'état natif une microstructure particulière, le granule. Des traitements physiques ou chimiques permettent d'induire des modifications de sa structure et de modifier son comportement au cours de l'empesage.

MATERIELS ET METHODES

- Préparation des suspensions d'amidon

Les 4 amidons utilisés (tableau 1) sont des amidons de maïs cireux, c'est-à-dire ne contenant que de l'amylopectine. L'un est natif (Waxilys 100), les trois autres sont modifiés par réticulation adipique, certaines des liaisons hydrogène des résidus anhydroglucose ayant été remplacées par des liaisons covalentes dans lesquelles intervient l'anhydride mixte adipique-acétique. Effectuée à froid cette réaction ne concerne que les molécules d'amidon situées à la surface du granule ou à proximité.

L'empesage des amidons a été effectué à 90°C, en milieu fortement hydraté. En accord avec les travaux de EVANS (1958) et de DOUBLIER (1981), une attention particulière a été portée aux conditions mises en oeuvre pour l'empesage des amidons. Ces conditions sont décrites par COLAS (1986).

Tableau 1 : Caractéristiques de l'amidon natif et des amidons réticulés

	Waxilys 100	Hiflo	Colflo 67	Snowflake 06304
Fournisseur	ROQUETTE-Frères (Lestrem - 62)			CERESTAR S.A (Velizy-78)
Degré de réticulation (nombre de pontages/résidus anhydroglucose)	0	1/8000	1/1500	1/700
Indice de solubilité après empesage à 90°C (g/100g matière sèche)	9,1	4,7	3,6	1,7

L'observation en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage des suspensions après empesage (COLAS, 1990) permet de mettre en évidence les effets de la réticulation sur la structure des granules : la suspension d'amidon natif est formée d'un mélange de granules gonflés, de fragments de granules et de molécules d'amylopectine solubilisées. La réticulation a un effet évident sur la structure de la suspension. Même dans le cas du plus faible taux de modification (Hiflo), l'intégrité des granules est préservée. On observe une couche externe fortement plissée et une zone centrale probablement constituée de molécules d'amylopectine en solution, c'est-à-dire une structure de type "poche" ou "fantôme de cellule".

- Propriétés d'hydratation

La capacité de rétention d'eau des suspensions d'amidon a été évaluée par une mesure de leur concentration critique et de la quantité d'eau interne emprisonnée à l'intérieur des granules.

La concentration critique est égale à la concentration minimale nécessaire pour obtenir une suspension dans laquelle les granules occupent virtuellement tout le volume d'eau disponible. Elle est exprimée en g de matière insoluble/100 g d'eau. Elle dépend des conditions expérimentales mises en oeuvre. Dans la présente étude, elle a été mesurée par une méthode inspirée de celle de LEACH et al. (1959), la centrifugation étant remplacée par une sédimentation au repos jusqu'à équilibre.

L'eau retenue par la suspension peut être divisée en deux fractions : une fraction emprisonnée à l'intérieur des granules et une fraction occupant le volume disponible entre les granules (eau externe). L'eau externe a été mesurée par la méthode d'exclusion au bleu dextran (DENGATE et al., 1978 ; BEMILLER et PRATT, 1981). Cette méthode repose sur l'idée qu'un soluté de poids moléculaire très élevé, quand il est ajouté dans le milieu externe, ne peut pas pénétrer à l'intérieur des granules. En diluant ce soluté par la suspension et en mesurant sa concentration après dilution, on peut calculer la fraction d'eau qui participe à la dilution ; cette fraction, exprimée en g d'eau/g de matière sèche, est définie comme étant l'eau externe. A la concentration critique elle représente le volume laissé libre par l'empilement optimal des granules, cet empilement optimal dépendant bien entendu des conditions expérimentales.

- Comportement rhéologique

L'étude du comportement rhéologique a été effectuée au moyen d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux Rheomat 30 (CONTRAVES, Zurich). La courbe d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$, avec σ , tension de cisaillement (Pa) et $\dot{\gamma}$, gradient de vitesse de cisaillement (s^{-1}), était obtenue avec l'aide d'un programmeur permettant de faire varier linéairement $\dot{\gamma}$ en fonction du temps.

Les suspensions étudiées présentent un comportement typiquement rhéofluidifiant. En accord avec les travaux de EVANS et HAIMAN (1979) et

ROBINSON-LANG et RHA (1981) sur les hydrocolloïdes, amidon en particulier, le modèle d'HERSCHEL-BULKLEY a été utilisé pour caractériser ce type de comportement :

$$\sigma = \sigma_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$$

avec σ_0 , seuil d'écoulement (Pa), K, indice de consistance (Pa . sⁿ) et n, indice de comportement (0 < n < 1). σ_0 est défini comme étant la valeur de la contrainte à partir de laquelle une déformation permanente apparaît. Il est déterminé par extrapolation graphique de la courbe d'écoulement à $\dot{\gamma} = 0$.

RESULTATS

Tableau 2 : propriétés d'hydratation des suspensions d'amidon

	Waxilyls 100	Hiflo	Colflo 67	Snowflake 06304
concentration citrique Cc (g/100 g eau)	1,76	2,60	3,44	4,22
Eau emprisonnée à l'intérieur des particules Qi (g eau/g matière sèche)	24,5	18,6	15,8	15,0
Fraction volumique d'eau emprisonnée ϕ	0,43	0,48	0,54	0,63

- Propriétés d'hydratation

Les valeurs de la concentration critique et de la quantité d'eau emprisonnée à l'intérieur des granules d'amidon sont données dans le tableau 2. Le traitement de réticulation a pour conséquences une augmentation de la concentration critique et une diminution de la quantité d'eau emprisonnée à l'intérieur des granules. L'intensité de ces phénomènes augmente quand le taux de réticulation augmente.

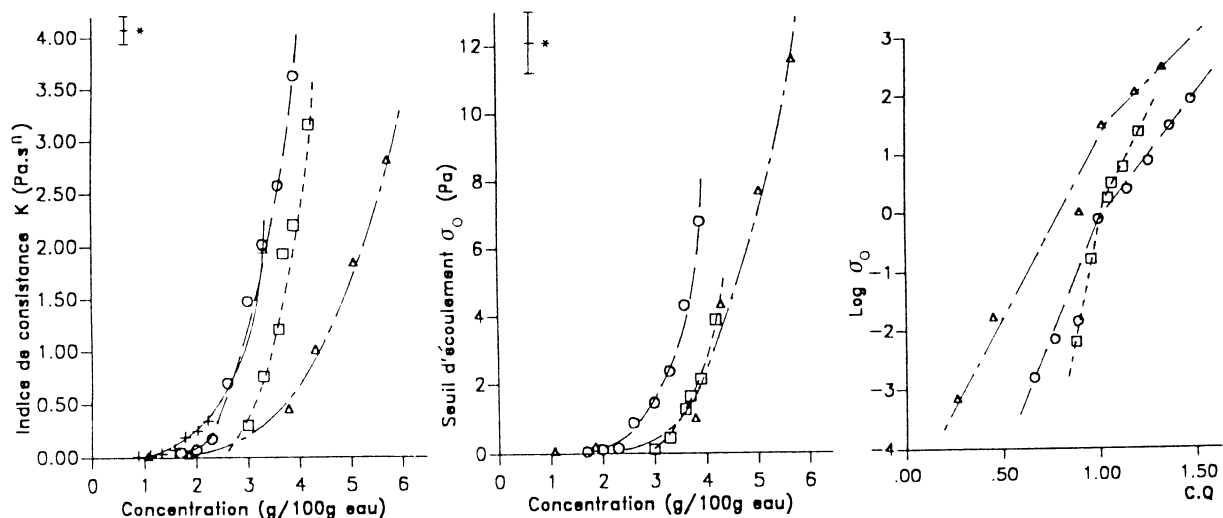


Figure 1 : évolution des caractéristiques rhéologiques des suspensions d'amidon en fonction de la concentration (+ Waxilyls 100, O Hiflo, □ Colflo 67, Δ Snowflake 06304). * : intervalle de confiance au seuil 5%.

Les paramètres concentration critique (C_c) et quantité d'eau emprisonnée (Q_i) permettent de calculer la fraction volumique d'eau emprisonnée :

$$\phi = \frac{Q_i.C_c}{100}$$

L'augmentation de cette fraction avec le taux de réticulation traduit un empilement plus serré des granules.

- Comportement rhéologique

L'évolution de l'indice de consistance K et du seuil d'écoulement σ_0 en fonction de la concentration est présentée figure 1 a et b. K et σ_0 augmentent de façon quasi exponentielle avec la concentration, sauf pour le seuil d'écoulement du témoin dont les valeurs sont nulles. A même concentration, K et σ_0 diminuent quand le taux de réticulation augmente. Le décalage entre les courbes est comparable à l'écart entre leurs concentrations critiques. Une plus forte solubilisation des chaînes d'amylopectine pourrait en être la cause.

DISCUSSION

Les suspensions d'amidon peuvent être considérées comme un milieu hétérogène constitué de particules dispersées dans une phase continue. Dans les suspensions d'amidons réticulés, la concentration en solubles est faible (inférieure à 6% de la matière sèche totale). En conséquence le comportement rhéologique dépend essentiellement de facteurs liés aux particules elles-mêmes et à leurs possibilités d'interagir. La capacité de rétention d'eau mesurée au repos et la concentration de la suspension sont deux facteurs essentiels.

Le pouvoir de gonflement de la suspension mesure sa capacité à retenir une certaine quantité d'eau, que cette eau soit retenue à l'intérieur des granules (eau emprisonnée) ou entre elles (eau externe). Il est donné par la valeur de la concentration critique, concentration à laquelle la fraction volumique de l'eau emprisonnée est maximale. La fraction volumique de l'eau emprisonnée à la concentration critique augmente quand le degré de réticulation de l'amidon augmente. La valeur de 0,63 obtenue avec l'amidon le plus fortement réticulé (Snowflake 06304) mérite attention. Elle correspond à celle obtenue par SCOTT (1960) pour un empilement au hasard de sphères rigides dans un volume infini, alors que le maximum théorique calculé dans le cas d'un empilement régulier est égal à $\sqrt{2} \cdot \pi/6$ soit 0,7405.

L'importance de la concentration critique est particulièrement mise en évidence par l'analyse de l'évolution du seuil d'écoulement σ_0 en fonction de la concentration. ROBINSON-LANG et RHA (1981) ayant montré que le seuil d'écoulement augmente exponentiellement quand la concentration - donc la fraction volumique - augmente, les données de la figure 1b peuvent être transformées en portant $\log \sigma_0 = f(C.Q)$, avec C , concentration de la suspension (en g de matière sèche par g de suspension) et Q , pouvoir de gonflement (en g de suspension hydratée par g de matière sèche) (figure 1c). Une valeur de $C.Q$ égale à 1 est obtenue quand la concentration de la suspension est égale à la concentration critique ; une valeur inférieure à 1 correspond à un excès de phase externe et représente la fraction volumique occupée par les granules ; une valeur supérieure à 1 indique que toute l'eau disponible est retenue dans ou entre les granules. Les courbes $\log \sigma_0 = f(C.Q)$ présentent une rupture de pente au voisinage de $C.Q = 1$, ce qui montre l'importance de la concentration critique sur le comportement rhéologique des suspensions. Aux concentrations supérieures à la concentration critique, un écoulement de la suspension ne peut intervenir sans que certaines interactions soient vaincues. Ces interactions résultent d'un phénomène d'encombrement et l'écoulement nécessite une déformation des granules d'amidon. Le comportement rhéologique des suspensions d'amidon

apparaît donc lié bien entendu à leur teneur en eau, mais surtout à la structure du système.

Les systèmes étudiés constituent des structures hétérogènes relativement simples : un élément de la structure (granules) est dispersé dans une phase continue (phase aqueuse). Les interactions entre les deux phases sont très étroites : l'eau intervient sur la structure des éléments dispersés de même que ceux-ci contribuent à la structuration de l'eau. Tout traitement agissant sur l'une des deux phases perturbe les interactions et par conséquent modifie les propriétés fonctionnelles du système.

REFERENCES

Bemiller J.N., Pratt G.W., 1981. Sorption of water, sodium sulfate and water-soluble alcohols by starch granules in aqueous suspension. *Cereal Chem.*, 58, 517-520.

Blanshard J.M.V., 1979. Physicochemical aspects of starch gelatinization. in : Blanshard J.M.V., Mitchell J.R. Ed., *Polysaccharides in foods*, Butterworths, London and Boston, 139-152.

Colas B., 1986. Flow behaviour of crosslinked corn starches. *Lebensm.-Wiss. u. Technol.*, 19, 308-311.

Colas B., 1990. Contribution à l'étude des relations entre la structure et le comportement rhéologique de systèmes fortement hydratés. Thèse de Docteur ès Sciences, Université de Bourgogne, 95pp.

Dengate H.N., Baruch D.W., Meredith P., 1978. The density of wheat starch granules : a tracer dilution procedure for determining the density of an immiscible dispersed phase. *Stärke*, 30, 80-84.

Doublier J.L., 1981. Rheological studies on starch. Flow behaviour of wheat starch pastes. *Stärke*, 33, 415-420.

Duprat F., Gallant D., Guilbot A., Mercier C., Robin J.P., 1980. L'amidon. in : Monties B., *Les polymères végétaux - polymères pariétaux et alimentaires non azotés*, Gauthier-Villars, Paris, 176-231.

Evans I.D., Haisman D.R., 1979. Rheology of gelatinized starch suspensions. *J. Texture Studies*, 10, 347-370.

Evans J.W., 1958. Modified corn starches. *Cereal Sci. Today*, 3, 81-84.

Leach H.W., McCowen L.D., Schoch T.J., 1959. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chem.*, 36, 534-544.

Lund D., 1984. Influence of time, temperature, moisture, ingredients and processing conditions on starch gelatinization. *CRC Critical Reviews Fd Sci. Nut.*, 20, 249-273.

Robinson-Lang E., Rha C.K., 1981. Determination of the yield stress of hydrocolloid dispersions. *J. Texture Studies*, 12, 47-62.

Scott G.D., 1960. Packing of spheres. *Nature*, 188, 908-909.

UNE AIDE A LA FORMULATION DES REVETEMENTS ORGANIQUES : LA RHEOLOGIE

B. CHOREIN

ITECH – Département des Revêtements Organiques
181-203, Av. Jean Jaurès, B.P. 7034 – 69007 LYON Cédex 07

Le poster que nous présentons illustre le comportement rhéologique des peintures en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques.

Une première courbe représente le comportement à l'écoulement sous faibles gradients de cisaillement. On peut en déduire le seuil d'écoulement des peintures et leur stabilité au stockage.

Une deuxième courbe représente le comportement sous sollicitation dynamique (oscillation) en fonction de la température, pour une peinture poudre. Cette courbe permet de déduire à quelle température commence l'étalement et la réticulation de celle-ci.

Une troisième courbe représente une expérience de fluage qui nous permet de visualiser l'élasticité d'une peinture. Celle-ci nous permet d'apprécier le tendu.

Une quatrième courbe représente le comportement sous oscillation avec pré-contrainte en fonction du temps pour de très faibles déplacements. Cette expérience simule le comportement de la peinture, après application. L'évolution des paramètres G' , G'' et δ permet de visualiser une reprise de thixotropie éventuelle favorable à la non coulure des revêtements.

Des applications de peintures sont présentées pour illustrer le tendu et la coulure des peintures en fonction de l'épaisseur déposée.

Toutes les courbes ont été réalisées à l'aide d'une rhéomètre à contrainte imposée CARRIMED CSL 100.

CONTROLE RHEOLOGIQUE DES GELS DE BENTONITE POUR VERNIS A ONGLES

Mlle LECACHEUR, Mme OLIVERO

SNPE Département Cosmétiques, B.P. 828 - 24108 BERGERAC Cédex

INTRODUCTION

Le vernis à ongles est l'un des produits prisé du maquillage donnant aux mains un aspect soigné. Outre la mise en valeur de l'ongle, il doit dissimuler les petites imperfections de celui-ci tout en le protégeant.

Plus techniquement, le vernis à ongles est un ensemble complexe hétérogène devant satisfaire les critères de la mode et devant posséder une grande richesse de coloris. Outre les propriétés "classiques" demandées à un vernis à ongles, celui-ci doit s'étaler facilement sous le pinceau, ne pas couler, être stable au fil du temps... (cf. présentation de la gamme).

Pour ce faire, l'agent rhéologique doit faire l'objet de multiples attentions.

DESCRIPTION DE LA BENTONITE

L'agent rhéologique (la bentonite) doit nous permettre de régler la viscosité du produit et de tenir en suspension les divers pigments (minéraux, organiques et nacrés).

Au cours de la fabrication d'un vernis, l'agent rhéologique est ajouté sous forme de gel, à une concentration bien définie (cf. étape de fabrication).

Par expérience, nous savons qu'un "bon" gel de bentonite assurera les propriétés citées précédemment après dispersion dans le vernis (cf. modèle suspension des pigments).

CONTROLE RHEOLOGIQUE

Un rhéomètre à contrainte imposée (cf. appareillage) est utilisé afin de contrôler et de qualifier le gel de bentonite. Le protocole analytique permet de tester et de comparer la reprise en thixotropie de nos gels.

Ce protocole utilise différentes phases : histoire, mesure de viscosité, reprise en thixotropie (cf. description du protocole).

Une carte de contrôle peut être très facilement éditée afin de suivre la fabrication de nos gels (cf. carte de contrôle).

BROYAGE CONSEQUENCES PHYSICOCHIMIQUES SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE SUSPENSIONS DE DOLOMIE

L. CLERC, A. BENHASSAINE

I.M.G.M. – Ecole des Mines d'Alès
6, Avenue de Clavières – 30319 ALES Cédex

L'utilisation des solides à l'état divisé en suspension est très importante dans les opérations industrielles. Au cours de cette étude, nous allons analyser le comportement de suspension de dolomie (55% en poids de solide) en présence de deux dispersants de nature chimique différente et en fonction du mode de broyage (humide ou à sec).

I DEMARCHE EXPERIMENTALE :

I-1 le broyage :

Pour le broyage, nous avons fait appel à des techniques de micronisation (1) :

- Le broyage par voie humide a été réalisé à l'aide du broyeur à billes de type industriel, le RSK LAB 10-25 de MATTER PARTNER. Il s'agit d'un broyeur de type continu dont l'efficacité résulte de la réduction de la chambre de broyage.

- Pour le broyage par voie sèche, nous avons utilisé le broyeur ALPINE AFG 100, qui est un broyeur à jets d'air opposés et à lit fluidisé, combiné à un sélecteur turboplex 50ATP de haute précision.

I-2 Les dispersants étudiés :

Nous nous sommes intéressés au comportement de deux dispersants élaborés par la société PROTEX. Le SURFARON A 1530N100 (SURF.), qui correspond à un polynaphtalène sulfonate de sodium et l'ACRYLRON A11, qui est un polyacrylate de sodium de poids moléculaire relativement faible (4000). Le taux de dispersant a varié selon les valeurs suivantes : 0 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 et 1,2% (% défini par rapport à la proportion de dolomie).

I-3 Les propriétés d'écoulement :

La caractérisation rhéologique des suspensions a été menée avec le rhéomètre CARRIMED CS 100 DE RHEO, qui est un rhéomètre à contrainte imposée. Le principe général de cet équipement est basé sur la réalisation d'expériences de cisaillement simple.

I-4 Les caractéristiques granulométriques :

La caractérisation de la dolomie a été réalisée à l'aide des granulomètres CILAS 715 (diffraction de faisceau laser) et HORIBA CAPA 300 (sédimentation).

références	d50 (μ)	d90 (μ)	d10 (μ)
Broyage humide	2,5	5,2	1
Broyage à sec	3,1	5,9	1,4
Broyage humide (0,8% SURF.)	1,9	3,6	0,8
Broyage humide (0,8% A11)	2,0	3,5	0,8

II RESULTATS EXPERIMENTAUX :

II-1 Suspensions sans dispersant :

Quelle que soit la nature du broyage, les suspensions présentent un même comportement de type viscoplastique (figure n°2), un tel comportement a été observé par de nombreux auteurs (2). L'apparition du seuil est à relier avec les agrégats à détruire afin de libérer l'eau nécessaire à l'écoulement (3). Les niveaux de contrainte mis en jeu sont nettement plus faibles lors du broyage par voie sèche. Cette différence est à relier à une réactivité plus importante des particules broyées par voie humide (mode de broyage par écrasement), en raison notamment des phénomènes de solvation qui entraînent des phénomènes de floculation. Le mode de fonctionnement du broyeur à jets d'air (mode de broyage par chocs élastiques) induit des modifications plus faibles de la réactivité des poudres.

II-2 Effet de l'A11 :

En présence d'A11, les rhéogrammes obtenus sont caractéristiques d'un comportement de type newtonien (figure n°3). Les contraintes mises en jeu sont plus faibles avec le broyage à sec (particules moins réactives) La variation de la viscosité apparente en fonction du taux de dispersant fait apparaître un optimum de 0,6% en broyage par voie humide et de 0,2% avec le broyage à sec (figure n°1). La disparition du seuil d'écoulement est due à la forte affinité chimique existant entre l'A11 et la dolomie. Le dispersant joue ici un rôle de défloculant.

II-3 Effet du Surfaron :

Si l'ajout de ce dispersant améliore les caractéristiques d'écoulement, le comportement rhéologique observé est de type viscoplastique (figure n°4). On retrouve des agrégats qu'il faut détruire. Le seuil d'écoulement diminuant avec le taux de surfaron, il est raisonnable d'imaginer une affinité chimique qui entraîne la désolvation. La persistance du seuil d'écoulement est, elle, à relier avec une affinité plus faible en présence de surfaron.

Le minimum de viscosité apparente est obtenu pour 0,8% de dispersant, ceci quel que soit le mode de broyage (figure n°1). Les différences observées sur les rhéogrammes et la variation de la viscosité apparente sont toujours à relier à des différences de réactivité des particules selon le mode de broyage.

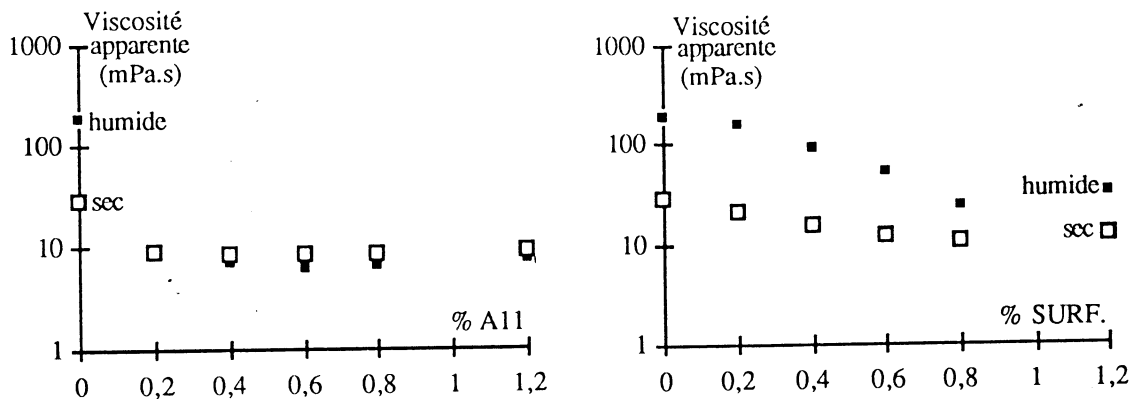
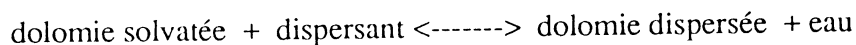


Figure n°1 : Evolution de la viscosité apparente (à 100 s^{-1}) en fonction du taux de dispersant.

III CONCLUSIONS :

Le broyage humide induit une réactivité de surface plus importante des particules. Le broyage à jets d'air lui ne modifie pas le comportement des poudres.

Quelle que soit sa nature chimique, le dispersant est un élément favorable à l'écoulement, puisque dans tous les cas la viscosité est abaissée (4). Les différences de comportement rhéologique entre les deux dispersants résultent de la différence d'affinité chimique, liée à la réaction :



En présence de Surfaron, on retrouve encore des agrégats, qu'il convient de détruire afin de favoriser l'écoulement des suspensions. Le caractère newtonien ne peut pas être atteint quel que soit le pourcentage de Surfaron introduit. Cette observation peut être reliée à l'affinité physicochimique avec la dolomie, plus importante pour le polyacrylate que pour le polynaphtalène sulfonate de sodium.

Les broyeurs réacteurs de division des solides fonctionnent aussi comme un réacteur chimique de désolvatation et de défloculation.

Bibliographie

- 1- Russel A., Industrial Minerals, April 1986, pp 57-70.
- 2- Klimpel R.R., Powder technology, 1982, vol.32, pp 267-277.
- 3- Taweel A.L., symp. of comminution, Nürnberg 1986, pp 417-433.
- 4- Rule A.R., Fergus A.J., Daellenbach C.B., Report of investigation 8964.

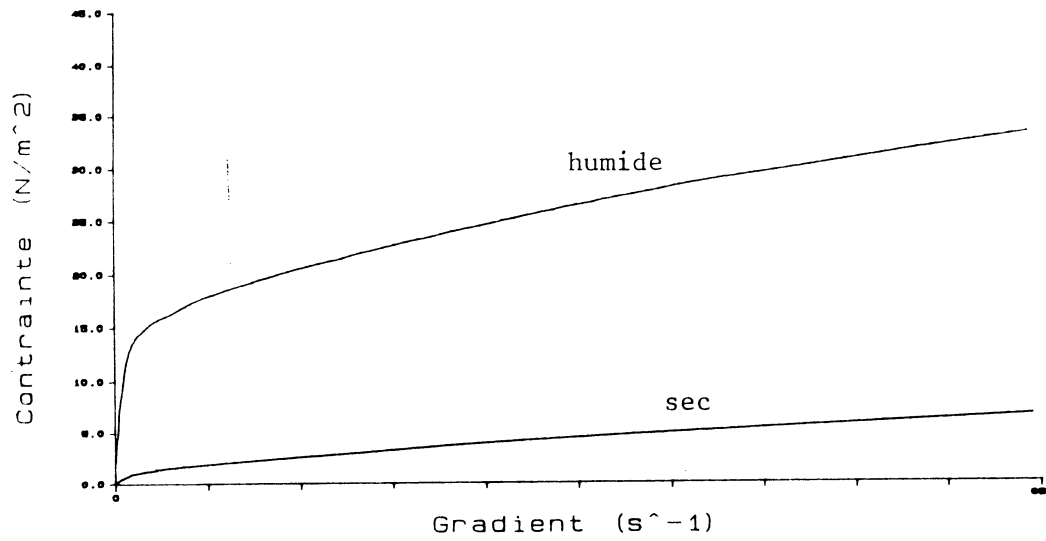


Figure n° 2 : Rhéogrammes des suspensions de dolomie sans dispersant.

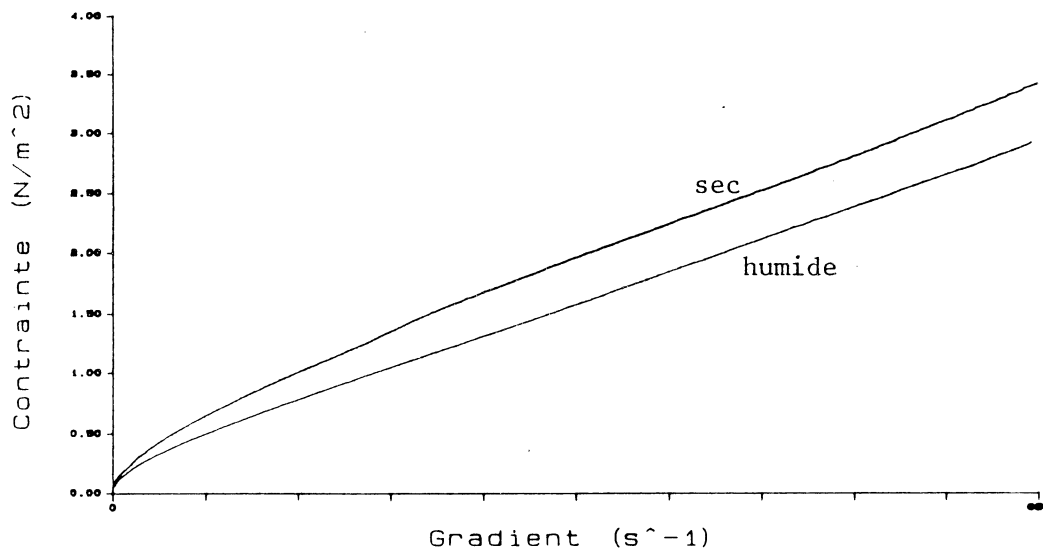


Figure n° 3 : Rhéogrammes des suspensions de dolomie en présence d'A11 (0,8%).

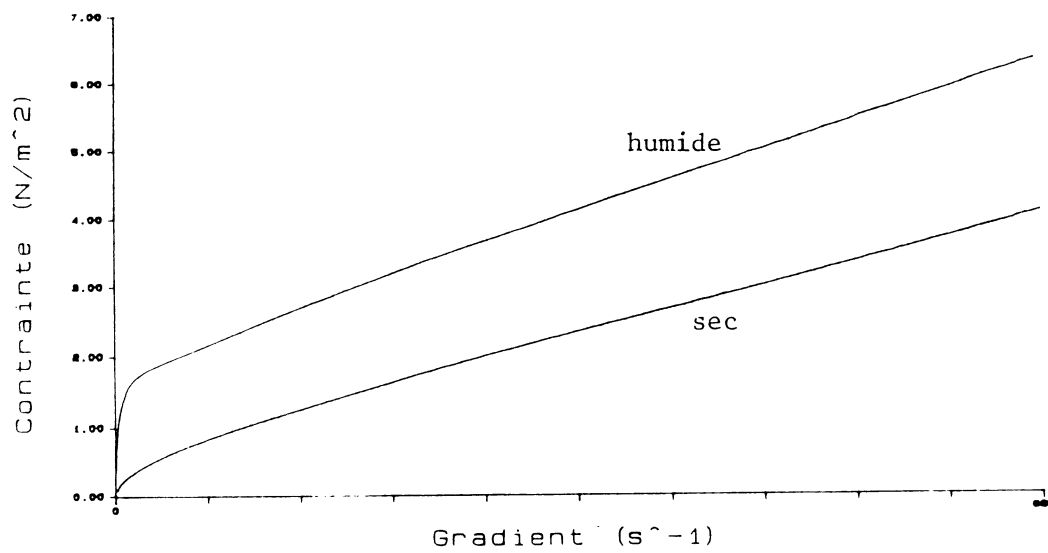


Figure n° 4 : Rhéogrammes des suspensions de dolomie en présence de Surfaron (0,8%).

SUR LES PROPRIETES VISCOPLASTIQUES DU CHOCOLAT FONDU

N. COMBALIER*, G. CUVELIER, B. LAUNAY****

*Cacao Barry – 2, Bd. Michelet 78250 MEULAN

**ENSIA – Laboratoire de Biophysique

1, Av. des Olympiades 91305 MASSY Cédex

Introduction - Objectif du travail

Les propriétés rhéologiques du chocolat sont déterminantes pour ses utilisations. Classiquement, elles sont évaluées à partir de mesures réalisées à l'aide d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux à vitesse imposée suivant la norme OICC, les mesures étant modélisées par l'équation de CASSON-STEINER. Dans une première étape nous avons mis en œuvre cette approche classique, en portant attention aux conditions de la mesure. Les propriétés d'écoulement ont ensuite été étudiées à l'aide d'un viscosimètre à contrainte imposée, de manière à comparer les résultats obtenus et à étendre la plage de vitesse de cisaillement explorée.

Approche classique

La norme OICC fixe les conditions de la mesure, toutefois, des variations sensibles des valeurs du seuil et de la viscosité plastique peuvent être constatées d'une mesure ou d'un laboratoire à l'autre sur un même produit.

Des mesures ont été réalisées sur plusieurs chocolats au viscosimètre Rheomat30 équipé du corps de mesure C ($R_1=0,68\text{cm}$; $R_2=1\text{cm}$; $h=4,6\text{cm}$) à 40°C . Il s'agit d'un corps de mesure à entrefer large ($\alpha=R_2/R_1=1,47$).

Le modèle de STEINER proposé par la norme OICC repose sur l'équation suivante :

$$\sigma^{1/2} = [2/(1+a)].\sigma_s^{1/2} + \eta_{pl}^{1/2}.\dot{\gamma}^{1/2}$$

La contrainte et de la vitesse de cisaillement sont calculées à la paroi du cylindre intérieur, comme si le comportement du produit était newtonien, le facteur a ($a=1/\alpha$) prenant en compte l'entrefer large.

Les Fig.1 et 2 montrent un exemple de courbe d'écoulement obtenue et la modélisation par l'équation de STEINER. On peut estimer que les propriétés d'écoulement du chocolat sont bien décrites par celle-ci dans le domaine considéré.

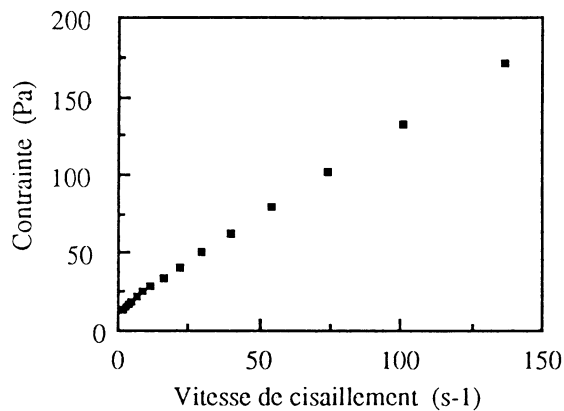


Fig.1 Exemple de courbe d'écoulement obtenue sur un chocolat noir

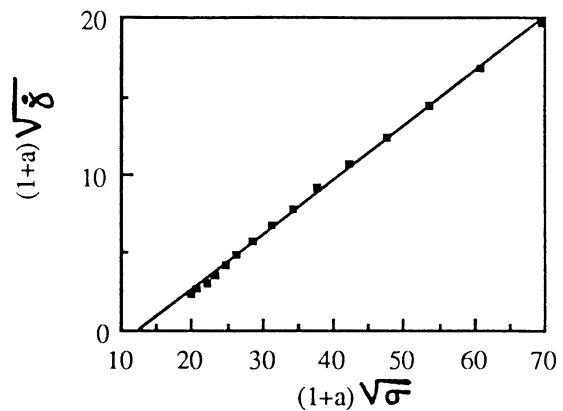


Fig. 2 Application de l'équation de CASSON-STEINER (contrainte en dynes.cm⁻²)

Une étude systématique de l'influence des conditions de la mesure sur plusieurs chocolats nous a montré qu'il est nécessaire de fixer précisément un certain nombre d'entre elles pour obtenir des résultats comparables entre-eux :

- réglage du zéro et étalonnage du capteur de couple de l'appareil
- utilisation du même corps de mesure ou de la même largeur d'entrefer
- thermostatation à 40°C ± 0,5
- pré-cisaillement à 40°C, une fois le produit en place dans le corps de mesure, à une vitesse définie (de l'ordre de la vitesse la plus élevée utilisée pour la mesure)
- domaine de vitesse de cisaillement défini en évitant les trop basses vitesses du fait de la limite de sensibilité du capteur de couple de l'appareil et les vitesses élevées qui risquent de donner des mesures s'écartant du domaine d'application du modèle (tendance vers une viscosité newtonienne η_∞). L'influence de ce paramètre a été récemment discutée par Chevalley (1991), cet auteur étudiant également l'influence de l'exposant du modèle de CASSON.

Une fois ces conditions fixées, comme pour toute détermination empirique, on peut estimer obtenir une description précise et répétable du comportement rhéologique du chocolat.

Mesures au viscosimètre à contrainte imposée

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un Carrimed-CS100, équipé d'un cône de 4° et 2 cm ou 6 cm de diamètre. Le plan est thermostaté à 40°C.

Une fois le chocolat fondu mis en place, un cisaillement préalable à la mesure a été effectué à une vitesse comparable à celle employée au Rheomat. L'exemple présenté (Fig. 3) montre le bon accord observé entre les résultats obtenus avec les deux méthodes de mesure : vitesse ou contrainte imposée. Toutefois la superposition nécessite une correction d'entrefer pour le calcul de la vitesse de cisaillement dans le cas des cylindres coaxiaux, nous avons utilisé ici le calcul selon KRIEGER (Midoux, 1985) :

$$\dot{\gamma}_{R=R_1} = [2\alpha^2/(\alpha^2-1)]\Omega \cdot (1+C_T)$$

avec $C_T = [(\alpha^2-1)/2\alpha^2](S/\ln\alpha)(1+2\ln\alpha/3+S/3+\dots)$ et $S = [(d \ln C/d \ln \Omega)^{-1} - 1] \cdot \ln \alpha$.

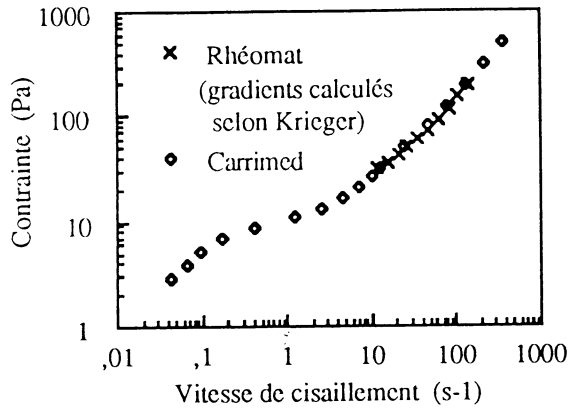


Fig.3 Courbe d'écoulement obtenue à l'aide du viscosimètre à contrainte imposée (cône-plan), comparaison aux résultats obtenus au Rheomat (cylindres coaxiaux, données corrigées)

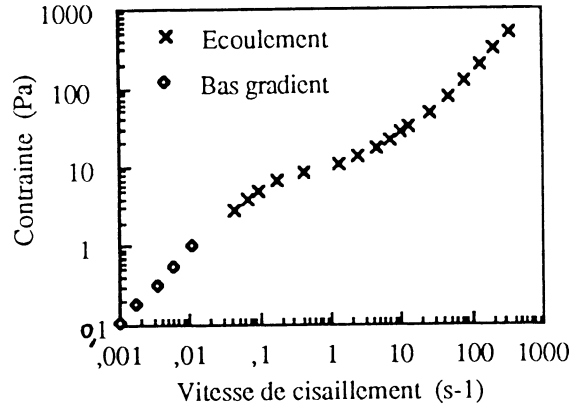


Fig.4 Courbe d'écoulement de la Fig.3 complétée des résultats obtenus en fluage

Les propriétés d'écoulement sont décrites sur un domaine de vitesse de cisaillement beaucoup plus large et on constate que la contrainte, sur cette représentation en échelles logarithmiques (Fig.3), semble tendre vers un plateau, mais qu'aux vitesses les plus faibles, on retrouve un comportement d'écoulement. Cette tendance vers un plateau auquel succède un écoulement Newtonien nous amène à considérer ce plateau comme un "pseudo-seuil".

La sortie du domaine de pseudo-seuil est confirmée par les mesures obtenues en mode "bas-gradient", c'est-à-dire en fluage à différents paliers de contrainte jusqu'à l'obtention du régime permanent d'écoulement (Fig. 4).

Des observations tout à fait similaires ont été faites sur d'autres suspensions, amidons, sauce tomate (Launay & Koné, 1984; Giboreau *et al.*, 1992; Giboreau *et al.*, à paraître), où la phase continue est aqueuse. On peut faire l'hypothèse que dans la zone d'écoulement aux plus basses vitesses se produirait un lent réarrangement sous l'effet de la contrainte de la structure organisée formée par les particules en suspension. Lorsque la contrainte atteint une valeur critique, on observe une augmentation beaucoup plus rapide de la vitesse de cisaillement, qui traduirait une destructuration plus brutale, de type catastrophique, du système (Giboreau *et al.*, 1992, et à paraître). C'est le niveau de contrainte correspondant que nous qualifions de pseudo-seuil.

L'ensemble de la courbe d'écoulement obtenue ici s'étend de 10^{-3} à près de 10^3 s^{-1} . Dans le domaine des hautes vitesses comme des faibles vitesses de cisaillement, la viscosité apparente atteint les valeurs limites newtoniennes (Fig. 5). On peut donc penser que le comportement de la suspension est ajustable par l'équation de CROSS

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{[1 + (\tau \cdot \dot{\gamma})^m]}$$

avec η_0 et η_{∞} viscosité newtonienne à basse et haute vitesse respectivement, τ temps de relaxation et m exposant sans dimension. On observe sur la Fig. 5 que l'ajustement par cette équation est en effet possible avec $\tau = 11,7s$ et $m = 0,94$, valeur proche de 1 qui correspond bien à l'existence d'une zone de pseudo-seuil.

L'écoulement observé aux très basses vitesses d'écoulement et la notion de pseudo-seuil conduisent à la question de l'existence même d'un seuil "vrai" comme ont pu la poser Barnes & Walters (1985). En fait, la valeur de seuil mesuré dépend de l'échelle de temps d'observation donc des conditions expérimentales.

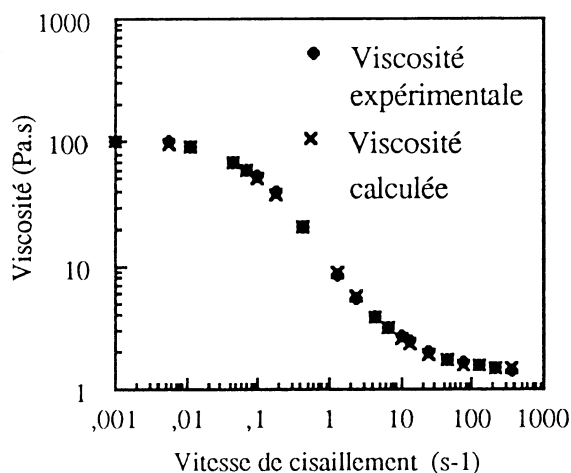


Fig.5 Ajustement de la courbe d'écoulement complétée par l'équation de CROSS.

Dans le cas du chocolat, les paramètres empiriques "seuil de Casson" et "viscosité plastique" permettent une caractérisation des propriétés rhéologiques du produit dans des conditions données, celle-ci pouvant tout fait répondre aux attentes liées aux applications. Cependant, des informations complémentaires sur les propriétés rhéologiques de ce type de produit demandent l'exploration d'une gamme de vitesse beaucoup plus large et, dans ce cas, un modèle tel que celui de CROSS paraît remarquablement adapté à la description des propriétés d'écoulement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BARNES M.A. & WALTERS K. (1985), The yield stress myth ?, *Rheol.Acta*, 24, 323-326.
- CHEVALLEY J. (1991), An adaptation of the Casson equation for the rheology of chocolate.. *J. Text. Stud.*, 22, 219-229.
- GIBOREAU A., CUVELIER G., LAUNAY B. & KONE T. (1992), Comportement rhéologique de suspensions alimentaires : mise en évidence d'un pseudo-seuil. Ce colloque.
- GIBOREAU A., CUVELIER G. & LAUNAY B. (à paraître), Contrasted rheological behaviour of three biopolymer/water systems with particular emphasis on yield stress and viscoelastic properties.
- LAUNAY B. & KONE T. (1984), Twin-screw extrusion-cooking of corn starch : flow properties of starch pastes *in* Thermal processing and quality of foods. ZENTHEN P., CHEFTEL J.C. eds (Elsevier Applied Science Pub., Amsterdam), 54-61.
- MIDOUX N. (1985), Mécanique et Rhéologie de fluides en génie chimique. (Tec et Doc Lavoisier, Paris) 215-221.

APPORT DES ANALYSES RHEOLOGIQUES A L'ETUDE DES EMULSIONS MULTIPLES : CARACTERISATION, STABILITE, LIBERATION

J.L. GROSSIORD*, I. TERRISSE**, M. SEILLER**,
A. MAGNET***, C. LE HEN-FERRENBACH***

*Laboratoire de Physique Pharmaceutique - URA CNRS 1218
Université Paris XI - 92296 CHATENAY-MALABRY

**Laboratoire de Pharmacie Galénique et de Biopharmacie - URA CNRS 1218
Université Paris XI - 92296 CHATENAY-MALABRY

***Company Sidobre-Sinnova-Henkel,
ZA Allée des Platanes - 77100 MEAUX-BEAUVAL

I ANALYSES RHEOLOGIQUES OSCILLATOIRES (DYNAMIQUES)

Elles consistent à imposer à l'échantillon un cisaillement harmonique pour lequel la contrainte $\tau(t)$ et la déformation $\varepsilon(t)$ varient sinusoïdalement à la pulsation ω :

$$\begin{aligned}\tau(t) &= \tau_0 \cos \omega t \\ \varepsilon(t) &= \varepsilon_0 \cos (\omega t + \delta)\end{aligned}$$

Ces analyses expérimentales permettent de définir des grandeurs rhéologiques dynamiques:

$$\begin{aligned}G^* &= \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} && \text{Module de cisaillement} \\ \delta & && \text{Déphasage contrainte/déformation} \\ G' &= G^* \cos \delta && \text{Module de conservation} \\ G'' &= G^* \sin \delta && \text{Module de perte}\end{aligned}$$

Ces analyses peuvent s'effectuer dans le domaine des microdéformations et présentent alors un caractère non destructif.

1) Balayage en contrainte (ou en déformation).

Il fournit l'évolution des grandeurs dynamiques en fonction de l'amplitude maximale de la contrainte τ_0 (ou de la déformation ϵ_0).

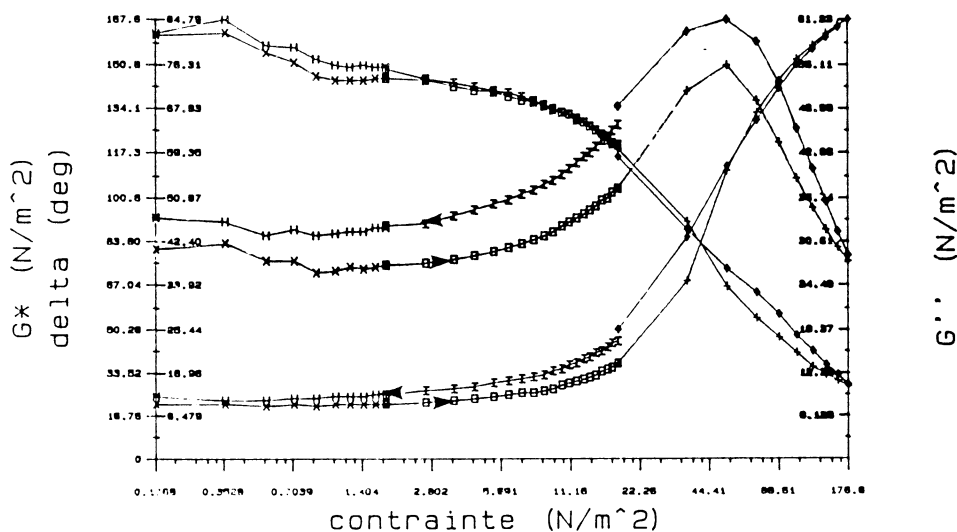
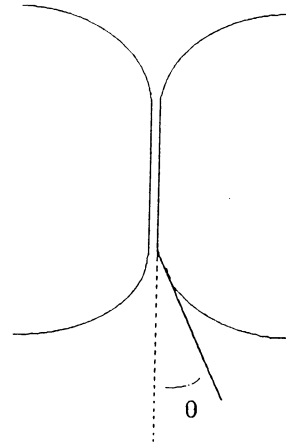
Il permet d'obtenir une signature précise de l'EM, résumée par les valeurs de certaines grandeurs caractéristiques:

- G^* , δ en régime linéaire (zone plateau du graphe)
- $(\tau_0)_c$ ou $(\epsilon_0)_c$, valeurs "critiques" de l'amplitude de la contrainte et de la déformation pour lesquelles G'' présente un maximum.

Ces valeurs sont en outre susceptibles d'interprétations microstructurales; dans le cas d'E.M. monodisperses de fraction volumique élevée :

$$G^* \propto \frac{\gamma \cos\theta}{R} \phi^{1/3}$$

- γ : coefficient de tension interfaciale huile/eau
- θ : angle de contact
- R : rayon des globules huileux
- ϕ : fraction volumique

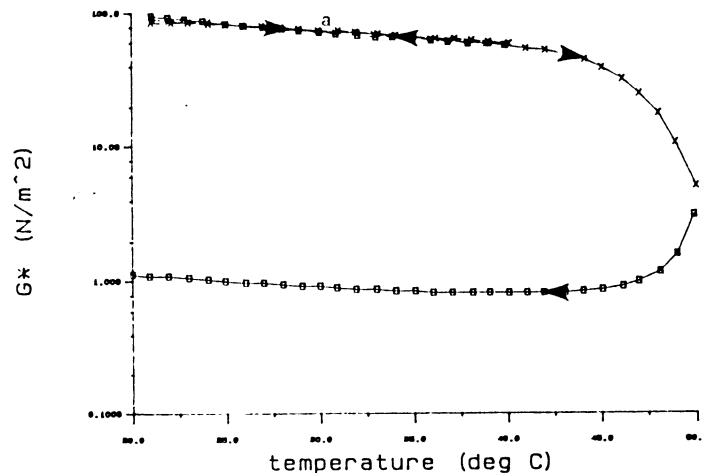


Exemple d'un graphe G^* , G'' , δ aller retour.

2) Balayage en température.

Il fournit l'évolution des grandeurs rhéologiques caractéristiques en fonction de la température.

L'enregistrement d'un cycle montée-descente permet de déceler toute modification induite par la température.



Exemple de 2 cycles :
- Cycle réversible a.
- Cycle irréversible b.

II ANALYSES RHEOLOGIQUES D'ECOULEMENT.

Elles consistent à étudier les relations entre la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de cisaillement $\dot{\epsilon}$ dans un régime d'écoulement permanent. A la différence des analyses dynamiques, elles mettent en jeu des cisaillements parfois élevés, et présentent donc souvent un caractère partiellement destructif.

1) Tracé du rhéogramme $\tau = f(\dot{\epsilon})$

Il fournit des informations sur le comportement de l'EM sous l'effet d'un cycle de cisaillement (montée, palier, descente).

L'obtention du rhéogramme complète la "signature" rhéologique de l'échantillon et permet de prévoir son comportement en imposant des conditions de cisaillement identiques à ceux rencontrés lors d'applications (application sur la peau, administration par voie orale,...)

Dans certaines conditions, l'application d'un cisaillement permet en outre de simuler un vieillissement accéléré et de mettre en évidence certaines phases de l'évolution temporelle de l'E.M..

Le comportement le plus courant est de type fluidifiant (avec ou sans hystérésis) : la diminution du coefficient de viscosité peut être attribuée à différentes causes :

- orientation des globules

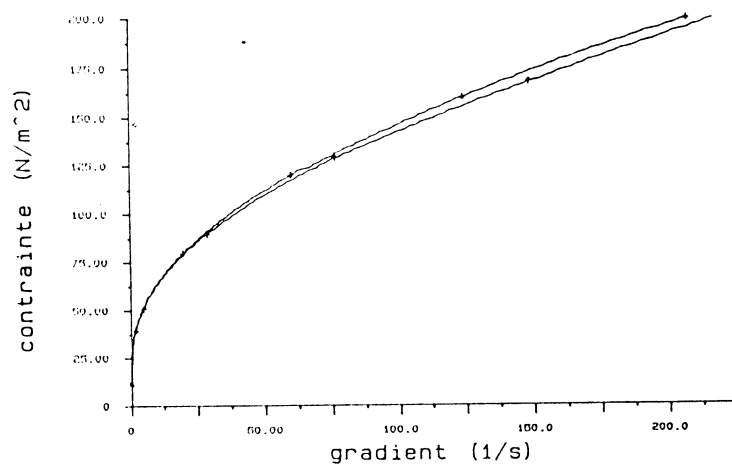
(effets réversibles)

- défloculation

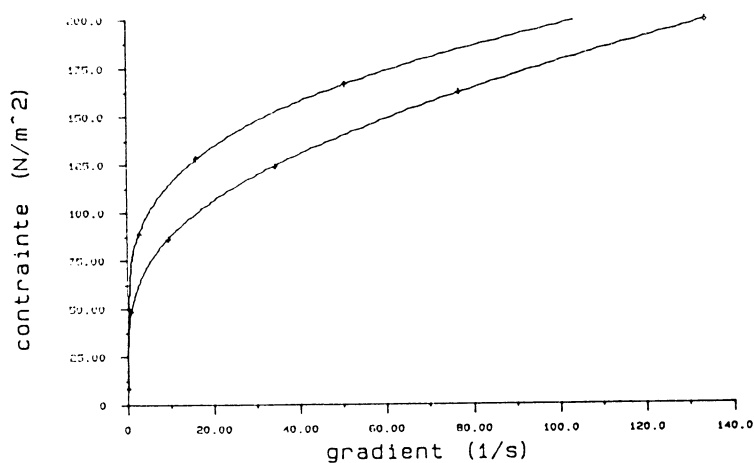
- destruction (par éclatement des globules ou par inversion de phase)

(effet irréversible)

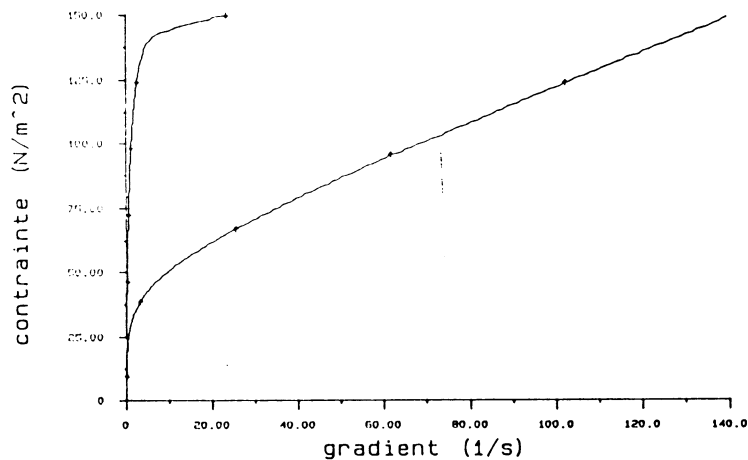
Le rhéogramme peut être quantifié en recherchant le meilleur ajustement avec une équation appropriée (Cross pour un caractère fluidifiant, Herschel-Bulkley pour un caractère plastique...)



Comportement fluidifiant sans hystérésis : stabilité sous cisaillement.



Comportement fluidifiant avec hystérésis : éclatement des globules huileux.



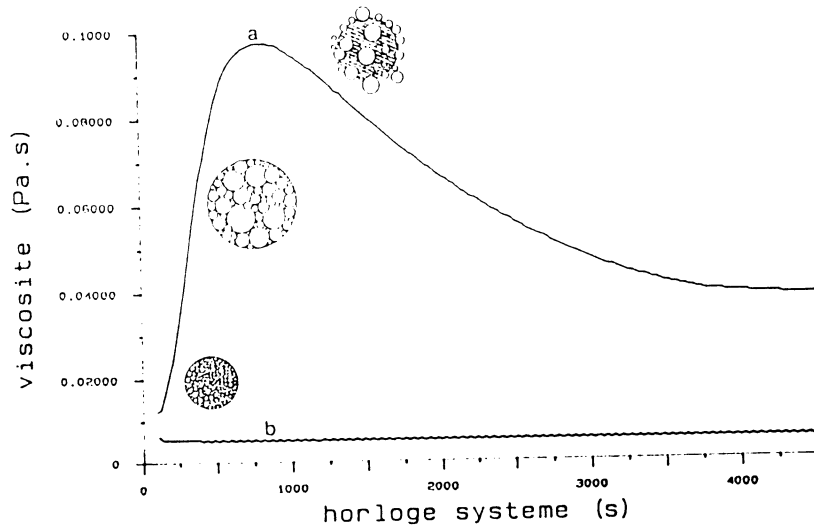
Comportement fluidifiant avec hystérésis : inversion de phase.

2) Enregistrement du graphe $\eta = f(t)$

L'évolution du coefficient de viscosité apparente η (pour une contrainte ou une vitesse de cisaillement donnée) en fonction du temps permet de suivre et de caractériser des cinétiques de gonflement et d'éclatement des globules huileux, provoquant ainsi une libération de la substance encapsulée initialement en phase aqueuse interne.

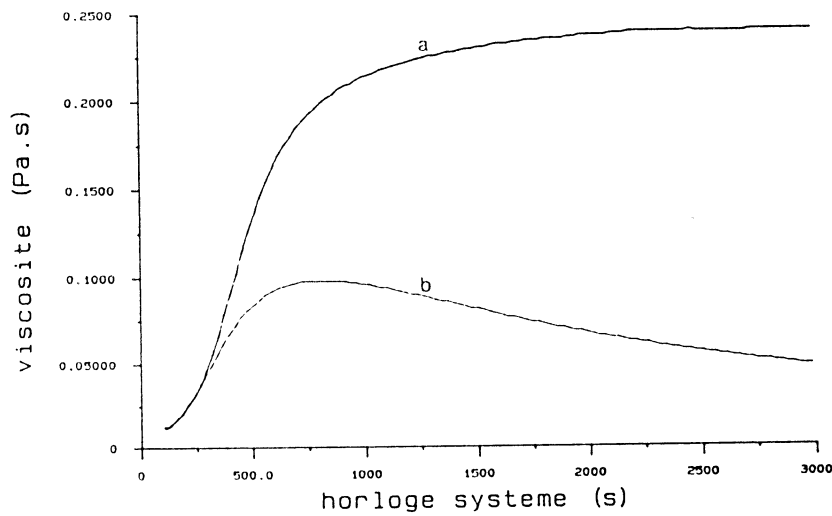
Cette libération par éclatement peut survenir à la suite d'une dilution de l'E.M. dans une solution aqueuse hypotonique. Il en résulte un flux aqueux dirigé vers la phase aqueuse interne. Le gonflement induit peut provoquer des éclatements dont le taux dépend en particulier :

- * du gradient de concentration des composés hydrosolubles dans les phases interne et externe,
- * de la rigidité de la membrane huileuse,
- * de la vitesse de cisaillement imposée.



Exemple de l'influence du gradient de concentration :

- Dilution hypotonique : a.
- Dilution isotonique : b.



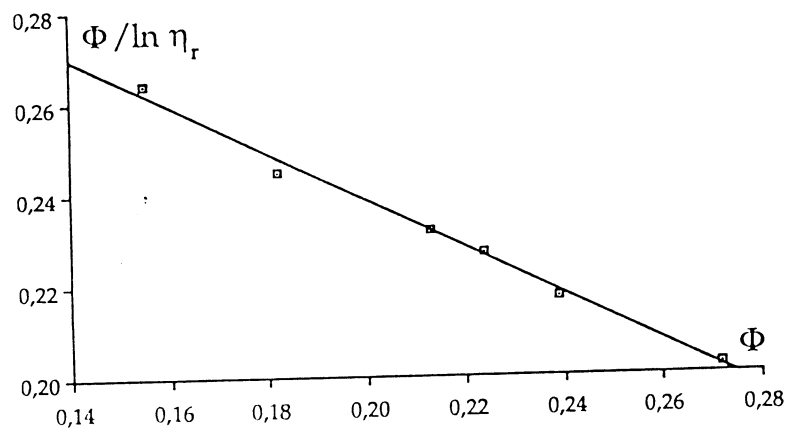
Exemple de l'influence du cisaillement:

- a : $\dot{\epsilon} = 100 \text{ s}^{-1}$
- b : $\dot{\epsilon} = 500 \text{ s}^{-1}$

La cinétique de libération peut être quantifiée à l'aide d'une loi (Mooney, Quemada, Krieger..) reliant la viscosité relative η_r à la fraction volumique ϕ :

$$\phi = \frac{\ln \eta_r}{\alpha + \lambda \ln \eta_r} \quad (\text{Mooney})$$

α et λ sont deux paramètres dépendant respectivement de la forme et de la dispersion granulométrique des particules. Dans le cas d'une dispersion idéale constituée de particules rigides sphériques monodisperses, les valeurs théoriques sont respectivement égales à 2,5 et 1,35.



Exemple de graphe d'étalonnage de la loi de Mooney :

$$\alpha = 2,9 \quad \lambda = 1,5$$

CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DE SUSPENSIONS PATEUSES AU MOYEN D'UN ANALYSEUR DE TEXTURE ET D'UN RHEOMETRE

P. MICHAUD*, F. RODRIGUEZ*, M. SENGELIN**, A. YUCEFI**

*Laboratoire de Pharmacie Galénique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques
35, Chemin des Maraîchers – 31062 TOULOUSE

**Institut de Mécanique des Fluides,
Avenue du Professeur Camille Soula – 31400 TOULOUSE

I. INTRODUCTION

Dans l'industrie pharmaceutique, les principales spécialités commercialisées sous forme de suspensions semi-solides sont les pâtes parmi lesquelles les pâtes dentifrices. Le travail présenté ici porte sur l'étude de huit spécialités pharmaceutiques. Pour caractériser les propriétés rhéologiques de ces différentes formulations, des mesures ont été effectuées à l'aide d'un analyseur de texture informatisé et d'un rhéomètre. L'objectif est de définir des paramètres physiques caractéristiques pour ces produits.

II. MATERIEL ET METHODE

1. Formules étudiées

Les principaux constituants des formules étudiées proviennent des formules indiquées sur le dictionnaire Vidal. Les produits en suspension sont tous de nature minérale (Tableau I).

2. Appareils de contrôle

- Analyseur de texture informatisé: l'analyseur permet la réalisation de cycles de pénétration, des essais de fluage et de relaxation. Le testeur est un cylindre de 24 mm de diamètre. Les cycles de pénétration sont faits à différentes vitesses, le logiciel d'analyse permet la détermination des paramètres de forces, de surfaces et de pentes caractérisant un tel essai <1>. Pour les essais de fluage et de relaxation, l'évolution de l'enfoncement ou de la force exercée est analysée manuellement.

- Rhéomètre: le rhéomètre employé est un rhéomètre cône-plan piloté en contrainte associé à une unité informatique assurant le pilotage de l'instrument et qui permet d'effectuer des rhéogrammes ainsi que des essais de fluage ou des essais dynamiques en oscillations sinusoïdales. Il permet ainsi d'apporter des informations sur les propriétés visqueuses et élastiques des produits testés. L'analyse des résultats obtenus est faite par des logiciels intégrés permettant le dépouillement des rhéogrammes, des essais de fluage selon un modèle de Kelvin-Voigt généralisé et le calcul de la viscosité $\eta'(\omega)$ et du module d'élasticité $G'(\omega)$.

III. RESULTATS

1. ANALYSEUR

1.1. Etude des cycles.

Les cycles ont été effectués aux vitesses de charge (enfoncement 10mm) et de décharge de 4 ou 0,4 mm/s, une heure puis huit jours après le conditionnement en pot de la pâte. La figure (1) représente les cycles obtenus lors de l'un de ces essais.

Tous les cycles sont asymétriques et présentent une surface négative importante à la décharge. Les valeurs des forces maximales F_{Max} obtenues après huit jours sont comprises entre 63 et 284 g. On peut ainsi classer par ordre décroissant de consistance: Emoform, Selgine, Fluocaril gel, Fluodontyl, Fluocaril pâte, Sanogyl rose, Sanogyl blanc et Hexifrice.

Les valeurs de F_{Max} obtenues aux deux vitesses de pénétration augmentent d'un facteur maximum de 1,75 et sont du même ordre de grandeur pour les essais à 1 heure ou à 8 jours. On peut ainsi considérer que lors de l'expulsion du tube et du conditionnement en pot la structure ne subit pas de modifications significatives.

La surface S_2 est la plus discriminante pour la décharge à la vitesse de 4 mm/s. On peut donc envisager l'existence de réarrangements progressifs de la structure lorsque la vitesse est lente.

Le rapport S_3/F_{Max} qui définit le caractère adhésif et filant de la pâte donne par ordre décroissant: Sanogyl blanc, Sanogyl rose, Fluocaryl pâte, Fluocaryl gel, Hexifrice, Fluodontyl, Selgine.

1.2. Etude du Fluage.

Les essais de fluage sont effectués sur une durée de 10 secondes, l'enfoncement initial D_0 étant fixé à 7,5mm.

La modélisation est faite par la somme d'une droite et d'une fonction exponentielle, les paramètres étant déterminés selon la méthode d'Inokuchi. On a ainsi la loi d'enfoncement:

$$D(t) = D_0 + D_1 \cdot (1 - \text{EXP}(-V_1 \cdot t / D_1)) + V_0 \cdot t$$

La recherche de corrélations effectuée à partir des paramètres de ces cinétiques permet de montrer que toutes ces variables sont corrélées au seuil de 1%. Les déformations augmentent selon le classement: Fluodontyl, Emoform, Selgine, Fluocaryl pâte, Sanogyl rose, Fluocaryl gel, Sanogyl blanc, Hexifrice. Ce classement diffère peu de celui donné par l'étude des cycles.

1.3. Etude de la Relaxation.

Les cinétiques étudiées sur 100 secondes, permettent de déterminer le pourcentage de perte de force à 100 secondes, de paramétrer le modèle de Maxwell et la fonction de Weibull.

On note à partir du coefficient de perte que les comportements des différentes pâte sont voisins. La modélisation selon Maxwell comporte généralement trois exponentielles pour être représentative.

La fonction de Weibull modélise correctement les courbes de relaxation sans cependant différencier les préparations.

Une analyse des principales constantes montre que l'on a des corrélations qui sont:

- négatives entre le pourcentage de perte et le facteur type de courbe de la fonction de WEIBULL (W_c).

- positives entre les valeurs à l'origine de la fonction de WEIBULL (W_a) et la valeur $-A$ de la fonction exponentielle qui corrèle la chute importante de la force en début de relaxation (ExA).

En tenant compte de ces résultats nous pouvons classer les formules en trois groupes:

- Emoform et Selgine
- Fluocaryl pâte, Fluodontyl et Fluocaryl gel
- Sanogyl rose, Hexifrice et Sanogyl blanc.

2. RHEOMETRE

2.1. Rhéogrammes

Les mesures effectuées pour les différentes pâtes dentifrices ont été réalisées de manière à obtenir une boucle d'hystérésis de référence. A cet effet, le protocole de mesure comporte un temps de montée en contrainte de 2 mn, un temps de palier de 10 mn puis un temps de décharge de 2 mn. Les contraintes maximales appliquées sont ajustées de manière à obtenir chaque fois des rhéogrammes pour un domaine suffisamment étendu de gradient de vitesse de cisaillement. Le modèle rhéologique qui paraît s'adapter le mieux à ce type de comportement est le modèle d'Herschel-Bulkley qui s'écrit:

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$$

où τ_0 est le seuil d'écoulement, K la consistance, n l'indice de comportement fluide qui caractérise l'écart par rapport au comportement newtonien. Les valeurs numériques issues du

dépouillement permettent de noter que les seuils d'écoulement obtenus varient d'un facteur 10 selon les produits considérés. Les valeurs de la consistance des produits varient quant à elles d'un facteur 4. Les valeurs faibles de l'indice de comportement montrent un caractère rhéofluidifiant très marqué

La variation de viscosité pendant le temps de palier et où l'échantillon est soumis à la contrainte maximale appliquée, caractérise la thixotropie de l'échantillon. On note ici également un comportement très différent des préparations.

Ainsi, la variation relative de viscosité définie simplement par la relation: $\eta_{\text{Max}} - \eta_{\text{min}} / \eta_{\text{Max}}$ (%) montre une variation nulle de viscosité pour l'Hexifrice alors que l'on note une chute de 98% de la viscosité de trois produits (Fluodontyl, Fluocaryl pâte, Sanogyl). L'évolution de la viscosité en fonction du temps montre généralement un palier puis décroît ensuite plus ou moins rapidement pour tendre finalement et progressivement vers une valeur limite. Si l'on reporte sur la figure (2) l'évolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse, on note une variation de viscosité selon une loi de puissance pendant le palier et ce pour les différentes préparations.

2.2. Essais de Fluage

Les essais de fluage effectués sur les pâtes dentifrices ont été réalisés selon le protocole de mesure suivant: temps de retard 2 mn, temps de recouvrance 2 mn, la contrainte appliquée étant de 15 $\mu\text{N}/\text{m}^2$. Lors de ces essais, seules quatre préparations ont pu être analysées, les autres ayant présenté des comportements trop particuliers se traduisant généralement par une déformation visqueuse influencée par l'effet de leur thixotropie. Le modèle mathématique sur lequel se fonde l'analyse mathématique des résultats obtenus est le modèle de Kelvin-Voigt généralisé dont la fonction fluage s'écrit:

$$f(t) = J_0 + \sum J_i \cdot (1 - e^{-t/J_i \eta_i}) + t/\eta_0$$

où les termes J_i définissent la complaisance élastique et η_i la viscosité des éléments constitutifs du modèle. On note en particulier de faibles valeurs de l'élasticité instantanée J_0 et des valeurs disparates de la viscosité limite η_0 .

2.3. Essais dynamiques

Les essais en mode oscillatoire ont été effectués en imposant une déformation angulaire de 5 mrd, le balayage est effectué selon une variation logarithmique depuis la fréquence initiale de 0,1 Hz jusqu'à la fréquence maximale de 10 Hz. Les paramètres déterminés sont la viscosité dynamique η' et le module d'élasticité G' . Les résultats obtenus montrent classiquement une décroissance de la viscosité et un accroissement du paramètre d'élasticité lorsque la fréquence des sollicitations s'accroît. Pour caractériser simultanément le caractère viscoélastique des préparations, il semble que la tangente de l'angle de perte défini par $\tan \delta = \eta'' \cdot \omega / G'$ qui prend également en compte la fréquence des sollicitations soit l'un des meilleurs paramètres. Les résultats obtenus pour la fréquence de 1 Hz. mettent bien et à nouveau en évidence la différence importante de comportement des préparations. En terme de viscosité on conserve la classification liée aux essais d'écoulement, la classification effectuée en terme d'élasticité lui est relativement proche.

CONCLUSION

Les pâtes dentifrices, exemples de suspensions pharmaceutiques, ont pu être paramétrées de façon complémentaire au moyen d'un analyseur de texture et d'un rhéomètre à contrainte imposée. Les études réalisées ont permis de les classer et de les caractériser de façon objective. D'autres travaux devraient permettre de ne conserver que les paramètres les plus significatifs.

BIBLIOGRAPHIE

<1> P. MICHAUD: Approche au moyen d'un pénétromètre des différents modèles rhéologiques. Application aux corps pâteux; LES ENTRETIENS DU CARLA, Tome VIII, Décembre 1987.

	Agents Épaississants	Produits insolubles	Tensio-actifs
Emoform	Amidon de Maïs Glycérol	Carbonate de Ca Carbonate de Mg	Laurylsulfate de Na
Fluocaril gel	Carboxyméthylcellulose de Na Sorbitol à 70% PEG	Silice pure précipitée	Laurylsulfate de Na
Fluocaril pâte	Carraghénate de Na Sorbitol à 70%	Silice pure précipitée Oxyde de titane	Laurylsulfate de Na
Fluodontyl	Carraghénate de Na Sorbitol à 70%	Acide silicique pur précipité Oxyde de titane	Laurylsulfate de Na
Hexifrice	Carboxyméthylcellulose de Na Sorbitol à 70% Glycérine	Silicate aluminomagnésien colloïdal Phosphate dicalcique Oxyde de titane	Laurylsulfoacétate de Na Laurylpolyoxyéthylsulfate de Mg
Sanogyl blanc	Carboxyméthylcellulose de Na Silice colloïdale	Phosphate dicalcique Oxyde de titane	Laurylsulfate de Na
Sanogyl rose	Glycérol	Carbonate de Ca Kaolin Talc	Savon médicamenteux
Selgine	Glycérine PEG 1500 Gomme adragante Acide silicique colloïdal	Carbonate de Ca	

TABLEAU I: Composition des préparations étudiées

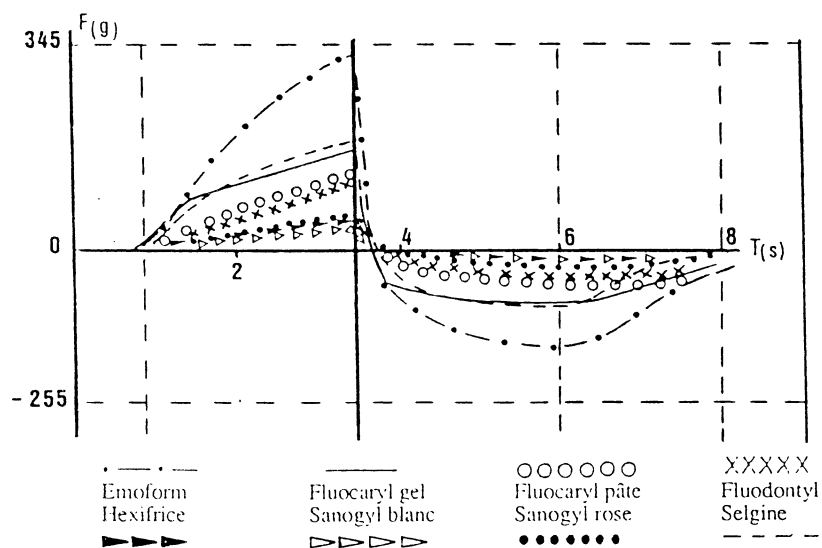


Figure 1: Evolution des cycles des pâtes dentifrices étudiées

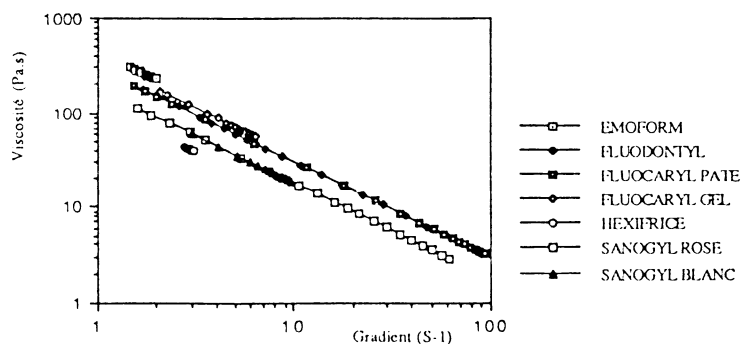


Figure 2 : Etude de la thixotropie de pâtes dentifrices

COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES GELUCIRE ET DES SUSPENSIONS PHARMACEUTIQUES DE DIPROPHYLLINE

E. BOURRET*, C. BROSSARD, J. ROGER*, V. RATSIMBAZAFY

Laboratoire de Pharmacie Galénique - Faculté de Pharmacie

2, Rue du Docteur Marcland - 87025 LIMOGES Cédex

*Département Pharmaceutique de Physique Industrielle, Statistique et
Informatique, Faculté de Pharmacie -

15, Av. Flahault - 34060 MONTPELLIER Cédex 1

INTRODUCTION

Les Gélucire, glycérides polyglycolysés saturés, sont utilisés comme véhicules de substances médicamenteuses dans les gélules à matrice lipidique improprement appelées gélules pâteuses ou matrices semi-solides. La préparation de telles formes pharmaceutiques exige la fusion de ces excipients lipidiques qui se présentent le plus souvent en masses cireuses, parfois en poudre fine.

Il s'avère donc intéressant d'examiner le comportement rhéologique des Gélucire, seuls ou associés avec une substance médicamenteuse, la diprophylline, en fonction de leur balance hydrophile-lipophile puis en fonction de la température.

MATERIEL ET METHODE

Huit Gélucire produits par Gattefossé, ont été choisis: 50/02, 62/05, 46/07...(tab 1). Le 1er et le 2eme nombre du nom commercial correspondent respectivement au point de fusion et au coefficient HLB. Les suspensions de diprophylline sont préparées à différentes concentrations par dispersion du principe actif dans le Gélucire 50/02 à l'aide d'un agitateur rotatif Rayneri. La préparation et les mesures sont effectuées dans un bain-marie à 80°C.

Les mesures de rhéométrie sont effectuées 30°C au dessus du point de fusion des Gélucire, avec un viscosimètre rotatif Rhéomat 15T Contraves équipé d'un système de mesure thermostaté MS-A ou MS-B. Les Gélucire 50/02 et 50/13 ont été examinés aux températures suivantes: 50, 60, 70, 80, 90°C.

La loi de comportement d'Ostwald est ajustée aux rhéogrammes. L'analyse statistique des résultats -test de linéarité de la relation $\ln \tau = f(\ln \dot{\gamma})$, évaluation des fluctuations de la contrainte non expliquées par le modèle, estimation des intervalles de confiance des paramètres de la régression, comparaison à l'unité du coefficient de régression-permet de juger de la qualité de l'ajustement et de la signification de l'écart à l'écoulement newtonien.

RESULTATS

1- Gélucire seuls

Les rhéogrammes $\tau = f(\dot{\gamma})$, révèlent une légère concavité qui peut correspondre à un écoulement rhéoépaississant. Ce caractère est d'autant plus marqué que le Gélucire a un caractère lipophile (fig 1).

Le test de linéarité est toujours très hautement significatif d'un bon ajustement à la relation $\ln \tau = f(\ln \dot{\gamma})$. Les coefficients de régression sont comparés par un test de Student à la valeur théorique 1. Les résultats montrent que les indices d'écoulement sont significatifs d'un comportement non newtonien mais le degré de signification diminue progressivement lorsque le coefficient HLB augmente (tab 1).

Ces résultats sont corroborés par l'estimation de l'intervalle de confiance avec lequel sont connus les coefficients de régression (tab 1).

2- Influence de la température

Gélucire 50/02:

A 90, 80, 70 et 60°C, on observe le même comportement rhéoépaississant. A 50°C, le rhéogramme est linéaire et le coefficient de régression n'est pas significativement différent de 1 (fig 2, tab 2). Les estimations de l'intervalle de confiance confirment ces observations.

Le caractère rhéoépaississant apparaît donc avec l'élévation de la température au dessus du point de fusion.

Gélucire 50/13:

Aux températures de 90, 80, 70 et 60°C, les tests de comparaison à l'unité des coefficients de régression de la relation $\ln \tau = f(\ln \dot{\gamma})$ ne sont jamais significatifs d'un écoulement rhéoépaississant et les intervalles de confiance montrent bien que le comportement est typiquement newtonien (tab 2). A 50°C, le test de comparaison se révèle significatif mais il s'agit d'une différence par valeurs inférieures à 1 ce qui traduit un comportement rhéofluidifiant. Il faut toutefois noter qu'à cette température le Gélucire 50/13 n'est pas totalement fondu contrairement au Gélucire 50/02.

3- Comportement de suspensions à base de Gélucire

Nous avons examiné l'évolution du comportement des Gélucire lorsqu'ils sont utilisés pour véhiculer un principe actif médicamenteux. Les suspensions de diprophylline dans le Gélucire 50/02 révèlent sans équivoque un écoulement rhéofluidifiant. L'augmentation de la teneur en diprophylline accentue ce comportement rhéofluidifiant pendant que la viscosité apparente s'accroît très fortement (fig 3).

CONCLUSION

Newtonien à la température de fusion, le comportement des Gélucire purs devient rhéoépaississant pour tous les Gélucire à PF+30°C. Ce caractère avait été annoncé dans les travaux précédents (1) sur le Gélucire 50/02 et a été trouvé sur les Suppocire et le stéarate de glycéryle (2,3). Ce comportement est fonction du HLB et de la température.

FIGURE 1 : COURBES D'ECOULEMENT DES GELUCIRE PURS OBTENUES A 30 C AU-DESSUS DU POINT DE FUSION

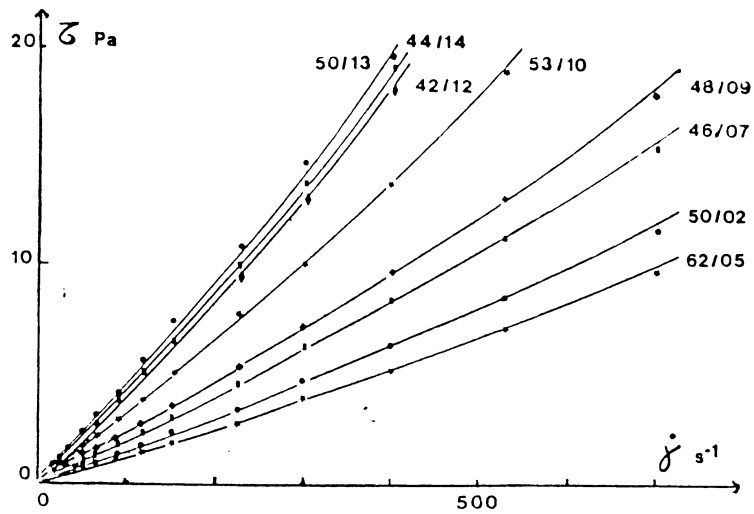


FIGURE 2 : COURBES D'ECOULEMENT DU GELUCIRE 50/02 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

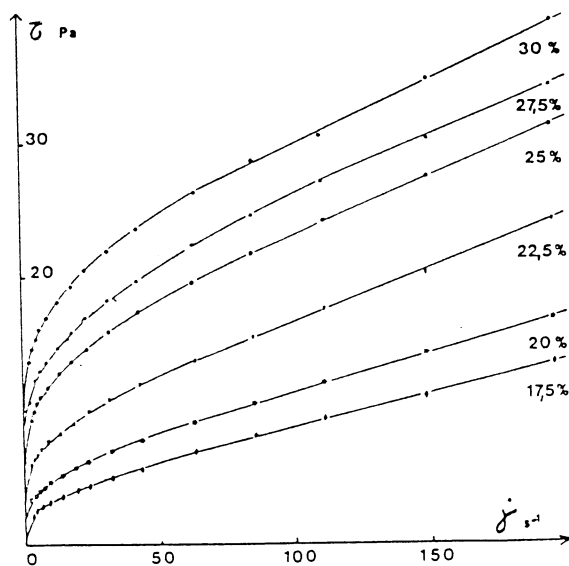
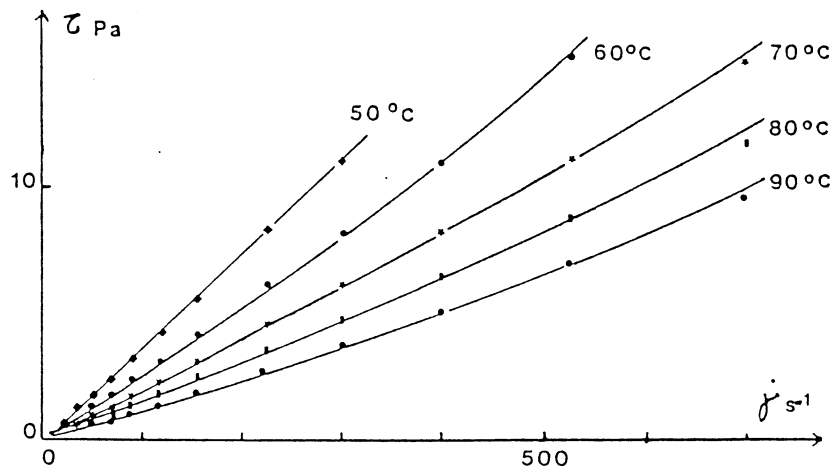


FIGURE 3 : COURBES D'ECOULEMENT DES SUSPENSIONS DE DIPROPHYLLINE DANS LE GELUCIRE 50/02 A 80 °C

Tableau 1: Indices d'écoulement affectés de leurs intervalles de confiance à P=0.95 pour les différents Gélucire

GELUCIRE	Indices d'écoulement	t Student
50/02	$1.047 \pm 13 \cdot 10^{-3}$	10.25
62/05	$1.058 \pm 13 \cdot 10^{-3}$	8.31
46/07	$1.034 \pm 10 \cdot 10^{-3}$	7.14
48/09	$1.030 \pm 13 \cdot 10^{-3}$	5.01
53/10	$1.011 \pm 9 \cdot 10^{-3}$	2.83
42/12	$1.007 \pm 6 \cdot 10^{-3}$	2.41
50/13	$1.007 \pm 4 \cdot 10^{-3}$	3.67
44/14	$1.007 \pm 6 \cdot 10^{-3}$	2.80

Tableau 2: Influence de la température sur les indices d'écoulement ($n \pm$ intervalle de confiance à P=0.95)

Température	Gélucire 50/02	Gélucire 50/13
90 °C	$1.054 \pm 18 \cdot 10^{-3}$	0.99 ± 0.02
80 °C	$1.042 \pm 15 \cdot 10^{-3}$	0.98 ± 0.03
70 °C	$1.028 \pm 13 \cdot 10^{-3}$	0.99 ± 0.01
60 °C	$1.016 \pm 15 \cdot 10^{-3}$	0.99 ± 0.01
50 °C	$0.999 \pm 9 \cdot 10^{-3}$	0.84 ± 0.05

Le Gélucire 50/02 est sensible à la température alors que le 50/13 présente un comportement newtonien quelle que soit la température. Cette différence est attribuée à leur composition: les Gélucire de faible HLB contiennent peu ou pas de PEG tandis que les Gélucire de HLB élevé renferment des esters de PEG à haut degré de condensation (4,5). Le comportement rhéoépaississant peut traduire un réarrangement local des particules qui est possible lorsque le degré de condensation des PEG est faible mais devient difficile lorsque la chaîne polyéthylénée s'allonge. Cette réorganisation est facilitée sous l'effet de la température.

Le comportement rhéofluidifiant des suspensions de diprophylline dans le Gélucire 50/02 est dû à la formation d'agrégats de tailles croissantes mais fragiles: cette suspension préparée avec la diprophylline dont le coefficient d'hydrosolubilité est de 0.14 g/ml dans un Gélucire à très faible HLB, est instable. Il s'avère donc intéressant d'examiner le comportement de suspensions préparées à partir de principes actifs de coefficients de solubilité différents.

REFERENCES

- 1- C. Brossard, R. Duclos and V. Ratsimbazafy, Proc. Eur. Symp. Control. Drug Delivery, 2, 105-108, 1992
- 2- J.L. Fabregas, Drug Dev. Ind. Pharm., 17, 1083-1096, 1991
- 3- C. Chemtob and M. Zuber, Proc. Congr. Int. Technol. Pharm., 1, (3), 9-21, 1977
- 4- V. Ratsimbazafy and C. Brossard, STP Pharma Prat., 1(4), 335-349, 1991
- 5- L. Waginaire and B. Glas, Bull. Tech. Gattefossé, 74, 7-12, 1981

PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES PEINTURES AQUEUSES. MECANISME D'ACTION DES EPAISSISSANTS

D. TURREL*, C. VU*, J.L. GROSSIORD**

*Société Française HOECHST, Centre de Recherches et d'Applications
48bis, Avenue Monmousseau - 93240 STAINS

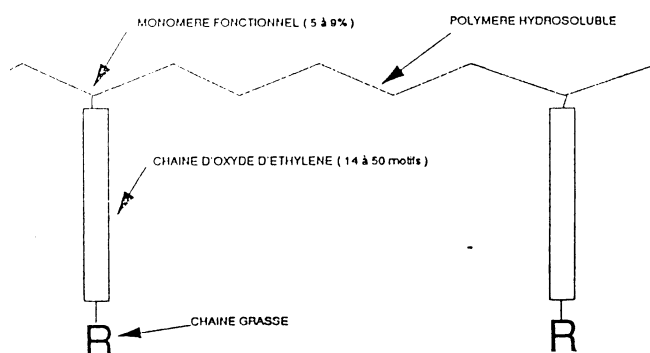
**Laboratoire de Physique Pharmaceutique, URA 1218, Faculté de Pharmacie
Rue J.B. Clément - 92296 CHATENAY-MALABRY

MATERIEL

Les peintures aqueuses étudiées sont constituées par un mélange contenant principalement:

- *une pâte pigmentaire (pigment TiO_2),
- *un latex, de granulométrie constante (90 nm), et de densité de charge de surface d_{COO^-} ($\mu\text{eq.m}^{-2}$) variable

- *un polymère épaississant "associatif", de type tensioactif, synthétisé par COATEX (Genay, France) comprenant un nombre variable de motifs de la chaîne d'oxyde d'éthylène (nbOE)



Représentation schématique d'une chaîne de l'épaississant associatif.

	% (peinture)
Pâte pigmentaire (extrait sec 62,5%)	34
Latex (extrait sec 46%)	60
Epaississant (extrait sec 10%)	2
Autres constituants (cosolvant, agent de coalescence)	4

Composition massique des peintures étudiées.

METHODES

ANALYSES RHEOLOGIQUES

Réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée CSL100 (Carri-Med, Rhéo) avec une géométrie de mesure cône/plan à 10°C.

1) Analyse oscillatoire.

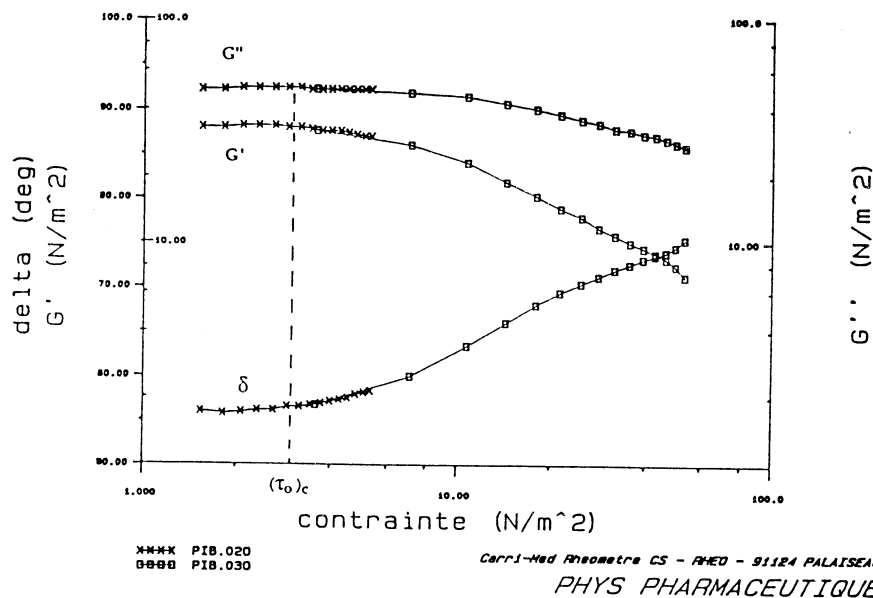
Un balayage en contrainte à fréquence fixe (1 Hz) permet de définir la zone de réponse linéaire caractérisée par les valeurs de grandeurs dynamiques caractéristiques telles que:

δ : déphasage de la contrainte par rapport à la déformation,

G' : module de conservation,

G'' : module de perte

$(\tau_0)_c$: contrainte critique définissant la fin du régime linéaire



Détermination de la zone de réponse linéaire par un balayage en contrainte en régime oscillatoire (peinture B)

2) Analyse en écoulement.

L'enregistrement des rhéogrammes $\tau-\dot{\epsilon}$ permet d'obtenir les valeurs des paramètres du modèle fournissant le meilleur ajustement théorie-expérience (modèle de Cross):

$$\tau = (\eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + (K \dot{\epsilon})^n)) \dot{\epsilon}$$

où η_0 , η_{∞} (viscosités à cisaillement nul et infini), K et n représentent les 4 paramètres du modèle.

ANALYSE STATISTIQUE PAR PLANS D'EXPERIENCES

Plan d'expérience défini par les variables:

- * $X_1 = d_{\text{COO}^-}$ (variant entre 13 $\mu\text{eq.m}^{-2}$ et 40 $\mu\text{eq.m}^{-2}$)
- * $X_2 = \text{nbOE}$ (variant entre 14 et 50 motifs)

Réponses retenues:

- * le déphasage δ
- * les modules G' et G''
- * la contrainte critique $(\tau_o)_c$
- * les paramètres du modèle de Cross

L'analyse statistique de régression, développée par le logiciel LUMIERE (S.I.E.R.), a conduit à des modèles linéaires avec interaction du type:

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_{12}X_1X_2$$

où A_0 , A_1 , A_2 et A_{12} représentent les 4 coefficients de la régression.

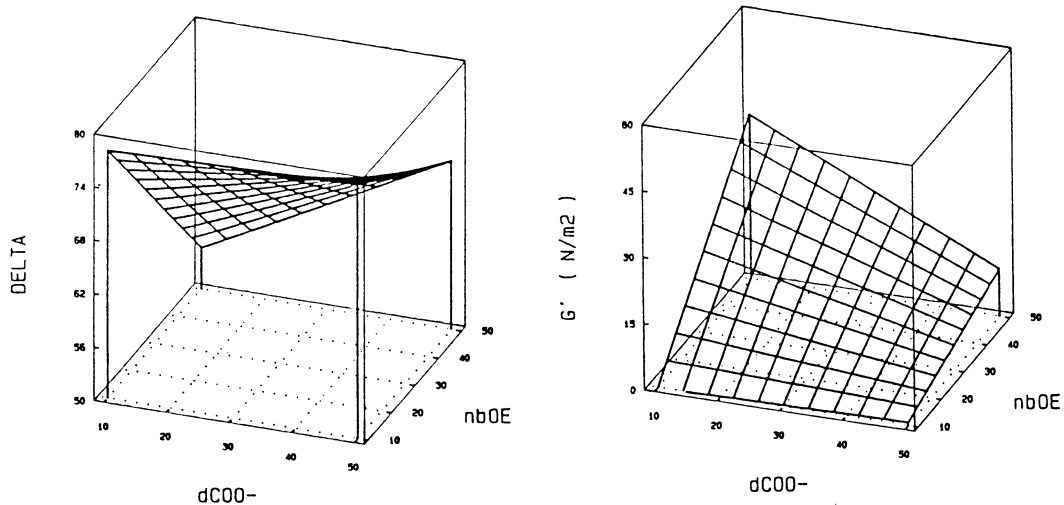
RESULTATS ET DISCUSSION

	A_0	A_1	A_2	A_{12}
G' (N.m ⁻²)	14.5	0.04	1.43	0.015
G'' (N.m ⁻²)	27.2	-4.1	15.6	0
δ (degrés)	68.3	2.7	-8	2
$(\tau_o)_c$ (N.m ⁻²)	2.1	-0.4	0.4	0
η_o (Pa.s)	13.4	-5	7	1.9
K (s)	1.1	-0.55	0.25	0.12
n	0.46	-0.03	0	0.03

Valeurs des coefficients de la régression pour les 7 grandeurs rhéologiques étudiées (en coordonnées centrées réduites).

On observe un phénomène d'épaississement qui augmente rapidement:

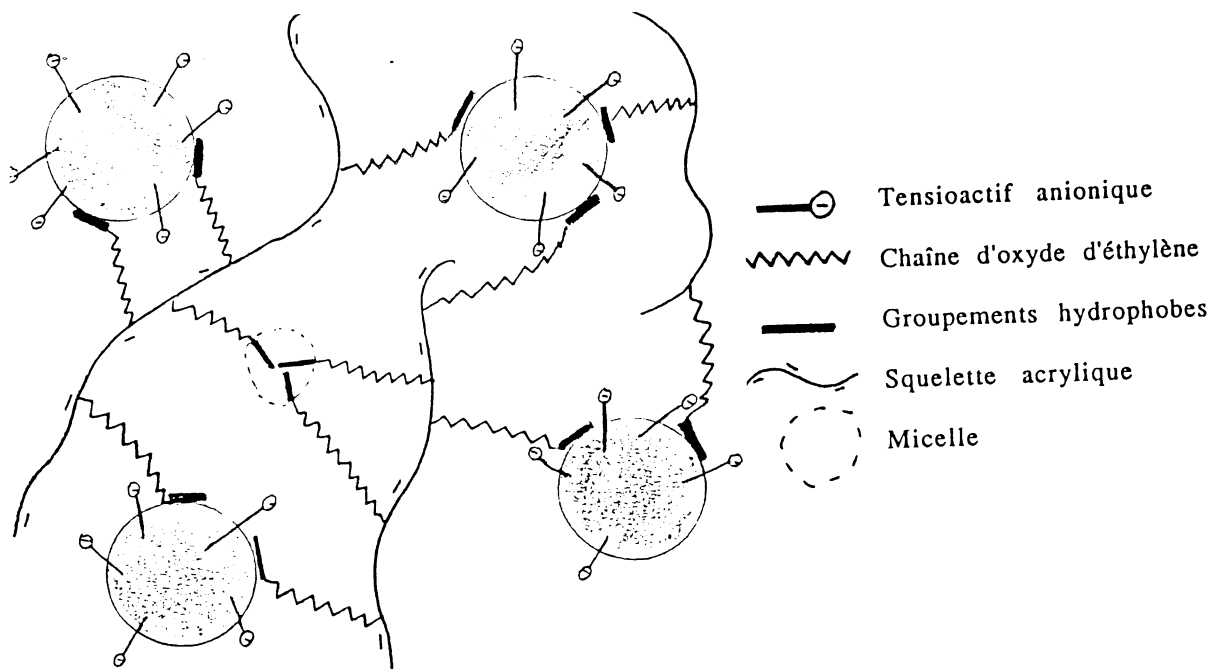
- * lorsque le nombre de motifs de la chaîne d'oxyde d'éthylène croît
- * lorsque la charge superficielle du latex décroît



Graphes de δ et de G' en fonction de d_{COO^-} et de nbOE.

Le phénomène d'épaississement observé doit être attribué à un maillage du milieu: le caractère élastique de l'échantillon se renforce au fur et à mesure que le nombre de motifs d'oxyde d'éthylène croît et que la charge superficielle décroît.

L'épaississement s'effectue essentiellement par création et consolidation d'un maillage élastique, par adsorption des maillons hydrophobes des chaînes d'épaississant à la surface des particules de latex. Cet effet est favorisé par l'augmentation du nombre de motifs d'oxyde d'éthylène et au contraire entravé par une charge superficielle croissante qui limite l'accessibilité à la surface des latex par les groupements hydrophobes.



Représentation schématique d'un maillage par réticulation.

ÉCOULEMENT DE COUCHAGE PAR TREMPAGE D'UN FLUIDE D'HERSCHEL-BULKLEY

J.C. CASANOVA, C. CAMOIN, R. BLANC

IUSTI - Laboratoire SETT Domaine de St-Jérôme
Av. Escadrille Normandie Niemen 13397 MARSEILLE Cédex 13

I - PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE

De manière générale, on appelle écoulement de couchage tout écoulement permettant de déposer un film de liquide sur un substrat en mouvement (Ruschak 1985). Nous nous intéressons ici à une technique particulière de couchage, le couchage par trempage, qui consiste à retirer d'un bain liquide le support solide à vitesse constante. La connaissance des grandeurs telles que l'épaisseur du film, les profils de vitesse et la quantité de liquide entraîné par le support présente un intérêt essentiel pour l'industriel concerné par ces problèmes.

La modélisation de ce procédé a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux, qui se sont développés sous différents aspects: support vertical ou incliné, fluides Newtoniens ou pseudoplastiques. Ces travaux sont basés sur l'étude pionnière due à Landau et Levich (Landau-Levich 1942) de la formation d'un film sur une plaque verticale extraite lentement d'un réservoir de liquide Newtonien. Une analyse de la littérature sur ce sujet indique que très peu d'études ont été publiées par le passé pour des liquides viscoplastiques. A notre connaissance, il n'existe même aucune publication décrivant l'enduction de supports solides à partir de fluides dont les propriétés rhéologiques sont décrites par une loi de type Herschel-Bulkley. Un tel comportement rhéologique, prenant simultanément en compte seuil d'écoulement et pseudoplasticité au delà, est cependant important d'un point de vue industriel. En effet, la plupart des liquides rencontrés dans l'industrie tels que les graisses, les peintures, les matériaux polymériques, et de façon générale les suspensions concentrées, sont typiquement des fluides à seuils.

Nous nous proposons donc d'étendre l'analyse de Landau et Levich à des fluides d'Herschel-Bulkley et de montrer qu'une forme analytique peut être obtenue pour l'épaisseur du film, moyennant certaines hypothèses simplificatrices. Le modèle est validé en le comparant à une étude antérieure (Spiers et coll. 1975) dans le cas limite d'un fluide de Bingham. Des expériences menées avec des fluides d'Herschel-Bulkley montrent cependant que les épaisseurs prédites par le modèle sont plus grandes que celles mesurées. Les données expérimentales sont alors comparées à une nouvelle loi de retrait.

II - PRESENTATION DU MODELE ET DISCUSSION DES RESULTATS

Le processus d'entraînement est illustré en Fig.1. Une plaque verticale est retirée à vitesse constante U d'un réservoir de liquide viscoplastique décrit par le modèle rhéologique d'Herschel-Bulkley:

$$\tau = -\tau_0 + K \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right|^{n-1} \frac{\partial u}{\partial y} \quad \text{si } |\tau| > \tau_0$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = 0 \quad \text{si } |\tau| \leq \tau_0$$

Nous nous plaçons en régime de Stokes ($Re \ll 1$) et nous supposons que l'épaisseur limite H_0 est petite devant la longueur capillaire l_c .

Landau et Levich décrivent le profil du film en 3 régions: le film uniforme H_0 suffisamment haut au-dessus du réservoir, le ménisque dynamique ($H = H(x)$) dans lequel l'écoulement est quasi-monodimensionnel, le ménisque statique près de la surface du bain.

A cause de la gravité, la quantité de liquide entraîné hors du bain est toujours plus faible que celle mise en mouvement dans le réservoir; il existe donc à la surface du ménisque un point de stagnation. (Lee et Tallmadge 1972). De plus, le seuil modifie la structure du film en induisant un écoulement de type "bouchon" au voisinage de la surface libre (Hurez et Tanguy 1990)

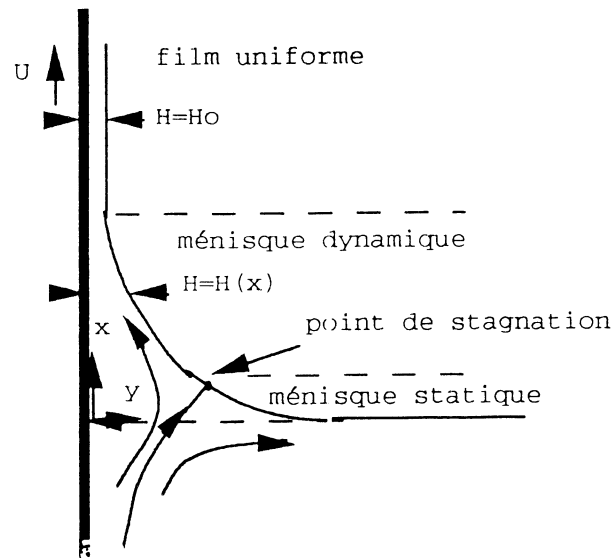


Fig.1: couchage par trempage

Avec les approximations introduites, les équations décrivant l'écoulement se réduisent à des équations de type couche limite. L'intégration de ces dernières, compte tenu des conditions aux limites classiques en hydrodynamique, de la loi de Laplace et du modèle rhéologique, permet de déterminer les profils de vitesse et le flux de liquide retiré du bain.

En invoquant la conservation du flux, le profil du film est alors décrit par une équation différentielle non linéaire convenablement adimensionnée. Cette équation ne peut être résolue analytiquement, sauf dans quelques cas particuliers que nous décrivons brièvement ici:

-aux faibles vitesses, l'épaisseur H_0 est indépendante de la vitesse d'extraction U .

-aux fortes vitesses, H_0 ne dépend pas du seuil et l'on retrouve la loi de retrait proposée par Gutfinger et Tallmadge (Gutfinger et Tallmadge 1965) pour des fluides d'Ostwald de Waele.

Nous proposons une relation basée sur l'hypothèse d'additivité des comportements plastique et fluidifiant. Les variations de l'épaisseur D_0 ($D_0 = D_0/l_c$) avec la vitesse Ca ($Ca = \text{nombre capillaire} = KU^n/\sigma H_0^{n-1}$) sont représentées en Fig. 2 pour différentes valeurs de la contrainte seuil B ($B = \tau_0/\sqrt{(\rho g \sigma)}$) et pour une valeur fixe de l'indice de pseudoplasticité, $n = 1/2$. On y remarque qu'une augmentation du seuil induit une augmentation de l'épaisseur, ce qui est cohérent avec les résultats dont nous disposons pour des liquides de Bingham (Spiers et coll. 1975, Hurez et Tanguy 1990). On note également que toutes les courbes tendent vers la solution à seuil nul aux fortes vitesses du nombre capillaire. Afin de valider notre hypothèse de calcul, nous avons aussi obtenu une solution approchée pour l'épaisseur du film, que nous avons comparée au modèle général précédent. La comparaison conduit à un bon accord dans le domaine de validité du modèle approché; il en est de même lorsque l'on compare notre modèle à la théorie de Spiers (Spiers et coll. 1975) dans le cas particulier d'un fluide Binghamien.

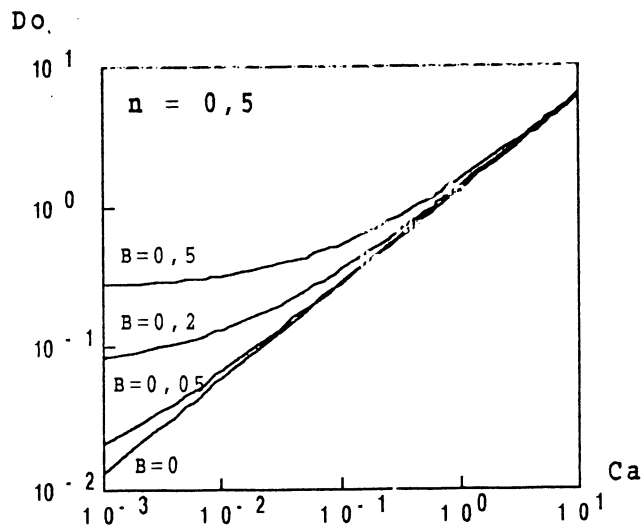


Fig.2: variations de D_0 avec Ca

Des expériences ont été menées avec différents mélanges d'eau distillée et de gomme Xanthane sur un banc de couchage mis au point au laboratoire. Les épaisseurs ont été mesurées en amenant au contact du film une sonde montée sur un dispositif micrométrique. Les résultats montrent que le modèle prédit des épaisseurs toujours plus grandes que nos mesures. Ces écarts peuvent s'expliquer qualitativement par la non prise en compte d'éventuels effets élastiques, lesquels réduisent de façon drastique l'entraînement de liquide. On peut également suggérer des effets de glissement à la paroi, observées expérimentalement par différents auteurs sur des films minces de solutions polymériques (Carreau et coll. 1979). Comme l'ont montré Dutta et Mashelkar (Dutta et Mashelkar 1982), ce phénomène induit une diminution sensible de l'épaisseur de couchage.

En fait, il est intéressant de remarquer que de tels écarts ont souvent été observés expérimentalement par différents auteurs et

pour différents fluides pseudoplastiques. Partant de ces faits, nous suggérons que le désaccord observé est généré par le terme même de pseudoplasticité introduit dans notre modèle. Ainsi, il nous a semblé naturel de modifier celui-ci. Au vu des résultats présentés dans son article, la loi semi-empirique proposée par Tallmadge (Tallmadge 1970) nous a paru la plus apte à décrire correctement l'épaisseur des films de liquides rhéofluidifiants. Comme l'indique la comparaison faite en Fig.3 la nouvelle loi, obtenue en tenant compte de la relation de Tallmadge pour modéliser la contribution pseudoplastique, se rapproche d'une manière satisfaisante des données d'épaisseur. De plus, il est important de noter le bon accord obtenu aux faibles nombres capillaires (vitesses faibles), ce qui n'était que peu observé jusqu'alors.

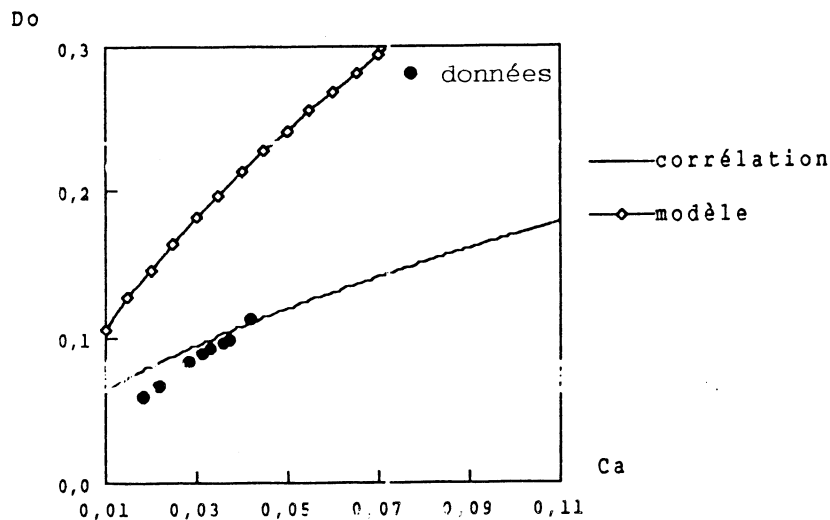


Fig.3: Comparaison des données avec nos relations

III-CONCLUSION

Nous présentons un modèle analytique décrivant l'enduction de fluides à loi d'Herschel-Bulkley, permettant de décrire correctement l'influence du seuil. Nous proposons aussi une loi de corrélation qui constitue un progrès important réalisé pour la détermination des épaisseurs de film lorsque on la compare aux données expérimentales.

REFERENCES

- CARREAU P.J., BUI Q. et LEROUX P.: Rheol. Acta, **18**, 600, 1979
 DUTTA A. et MASHELKAR R.A.: Rheol. Acta, **21**, 52, 1982
 HUREZ P. et TANGUY P.A.: Polym. Eng. Sci., **30**, 1125, 1990
 LANDAU L.D. et LEVICH V.G.: Physico-Chim. URSS, **17**, 42, 1942
 LEE C.Y. et TALLMADGE J.A.: AIChE J., **18**, 858, 1972
 RUSCHAK K.J.: Ann. Rev. Fluid Mech., **17**, 65, 1985
 SPIERS R.P., SUBBARAMAN C.V. et WILKINSON W.L.: Chem. Engng. Sci., **30**, 379, 1975
 TALLMADGE J.A.: AIChE J., **16**, 925, 1970

Groupe Français de Rhéologie

Association régie par la loi du 1.07.1901 – J.O. du 30.07.1964

Siège : Faculté de Médecine – Cochin – Port Royal Paris

J. MANDEL (Président Fondateur, 1964–1970)

M. JOLY (1967–1970)

B. PERSOZ (1970–1973)

P. HABIB (1973–1976)

R. COURTEL (1976–1979)

C. HUET (1979–1983)

J.D. WEBER (1983–1987)

D. BOURGOIN (1987–1991)

Composition du Bureau actuel :

Président : *J.M. PIAU*
Vice-Président : *M.P. LUONG*
Trésorier : *R. BLANC*
Secrétaire : *R. GAUDU*

*Colloques Annuels
du Groupe Français de Rhéologie*

1. Rhéologie des systèmes à deux phases	1965
2. Aspects énergétiques en Rhéologie	1966
3. Progrès récents des effets du 2ème ordre	1967
4. Rhéologie en relation avec la structure	1968
5. Comportement mécanique des matériaux composites	1969
6. Influence de la température et de la pression sur les comportements rhéologiques	1970
6bis. Rhéologie et hydrotechnique	1971
7. Viscoplasticité	1972
8. Rhéologie des bétons	1973
9. Phénomènes de surface	1974
10. Influence de la température sur les comportements rhéologiques	1975
11. Rhéologie des corps mous	1976
12. Thermodynamique des comportements rhéologiques	1977
13. Aspects rhéologiques de la mécanique de la rupture	1978
14. Rhéologie des couches minces	1979
15. Comportement rhéologique et structure des matériaux	1980
16. Application de la rhéologie aux problèmes de fabrication industrielle	1981
17. Comportement rhéologique sous sollicitations rapides ou dynamiques	1982
18. Méthodes et appareils de mesure rhéologique	1983
19. Rhéologie des matériaux anisotropes	1984
20. Vingt ans du Groupe Français de Rhéologie : progrès récents	1985
21. Rhéologie des fluides hétérogènes	1986
22. Rhéologie des fluides industriels	1987
23. Endommagement et rhéologie des solides	1988
24. Rhéologie et industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques	1989
25. Rhéologie des matériaux du génie civil	1990
26. Rhéologie des surfaces et des interfaces	1991
27. Rhéologie des suspensions	1992

*Les Comptes Rendus des Colloques Annuels peuvent être obtenus en s'adressant au
Secrétariat du Groupe Français de Rhéologie.*

Les Cahiers de Rhéologie

Editeur :

Professeur Rémi GAUDU

**Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique
de Bordeaux**

351, Cours de la Libération

33405 TALENCE Cédex

SOUSCRIPTION AUX CAHIERS ET ABONNEMENTS

Les cahiers paraissent deux à trois fois par an.

Les membres du GFR les reçoivent gratuitement. Les non membres peuvent obtenir les numéros des Cahiers en s'adressant au Secrétariat du Groupe moyennant une participation au frais.

Groupe Français de Rhéologie

Association régie par la loi du 1.07.1901 – J.O. du 30.07.1964

Siège : Faculté de Médecine – Cochin – Port Royal Paris

J. MANDEL (Président Fondateur, 1964–1970)

M. JOLY (1967–1970)

B. PERSOZ (1970–1973)

P. HABIB (1973–1976)

R. COURTEL (1976–1979)

C. HUET (1979–1983)

J.D. WEBER (1983–1987)

D. BOURGOIN (1987–1991)

Composition du Bureau actuel :

Président : *J.M. PIAU*
Vice-Président : *M.P. LUONG*
Trésorier : *R. BLANC*
Secrétaire : *R. GAUDU*