

RHÉOLOGIE DES SUSPENSIONS



CHERBOURG, 18-20 OCTOBRE 2006

41^{ème} Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie

RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS

DE L'ENVIRONNEMENT ET DE L'INDUSTRIE



Cherbourg, 18-20 octobre 2006

Comité scientifique

P. Abélard	(ENSCI, Limoges)
C. Ancey	(EPFL, Lausanne)
A. Audibert	(IFP, Rueil-Malmaison)
J.C. Brun-Cottan	(CNRS, Caen)
M. Chaouche	(ENS, Cachan)
Ph. Coussot	(LMSGC, Champs sur Marne)
P.H. Jézequel	(LAFARGE)
C. Lanos	(INSA, Rennes)
F. Lequeux	(ESPCI, Paris)
A. Magnin	(CNRS, Grenoble)
Ph. Monnet	(Université de Poitiers)
S.J. Ricardo	(IFREMER, Brest)
M. Sanchez-Angulo	(Université de Nantes)
L. Talini	(FAST, Paris Sud)
B. Vergnes	(CEMEF, Ecole des mines de Paris)

Comité d'organisation

(Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg, EA2607, Ecole d'Ingénieurs de Cherbourg)

Anthony Besq Sylvain Guillou Ferhat Hadri Juan Carlos Larrea Alina Santa Cruz Jérôme Thiébot

Coordination

Rachid Makhloufi

Partenaires

L'organisation a bénéficié du soutien des organismes suivants :

Le Conseil Général de La Manche Le Communauté Urbaine de Cherbourg Le Conseil Régional de Basse-Normandie L'Université de Caen-Basse-Normandie La ville de Cherbourg-Octeville

Exposants

LaVision France Swantech Malvern Instruments ANTON PAAR France Thermo Electron Sodexim sas TA INSTRUMENTS

Avant Propos

Ce 41^{ème} Colloque du Groupe Français de Rhéologie a pour thème la rhéologie des suspensions, d'origine naturelle ou fabriquées dans l'industrie. L'objectif annoncé de ce colloque est de mesurer le progrès réalisé, durant la dernière décennie, dans la compréhension des liens entre le comportement rhéologique et la structure interne de ces matériaux. Les communications présentées traitent de diverses suspensions : vases, boues, pâtes cimentaires, suspensions granulaires, suspensions de particules céramiques...et couvrent toutes les approches.

Dans un nombre significatif de travaux, la mise en œuvre de techniques de caractérisation internes, comme la diffusion de la lumière, la vélocimétrie par image de particules ou l'imagerie par résonance magnétique couplées aux mesures rhéologiques, contribue à caractériser l'organisation de l'écoulement. Ces techniques permettent d'observer et quantifier des phénomènes tels que la sédimentation, la ségrégation, le glissement, la localisation du cisaillement qui ont un impact majeur sur le comportement apparent des matériaux.

Le programme scientifique du colloque est organisé autour de sessions ainsi réparties : suspensions naturelles, milieux granulaires, modélisation et simulation, structure interne et suspensions de l'industrie.

Nous espérons que cette rencontre sera l'occasion d'échanges entre spécialistes, qu'ils soient académiciens ou industriels, et stimulera les échanges entre les différentes approches utilisées : modélisation, simulation numérique et expérimentation.

Rachid MAKHLOUFI

AVERTISSEMENT

Pour faciliter l'accessibilité aux articles, ce document est conçu avec des liens hypertextes entre le sommaire (page ci-après) et les articles.

- A partir du sommaire, cliquez sur le **titre de la communication** (orale ou poster) que vous voulez consulter pour y accéder.
- Pour revenir au sommaire, actionnez l'icône située en bas et à droite de chaque page.

SOMMAIRE

CONFERENCES INVITEES

Conf1	Ricardo SILVA JACINTO <i>Rhéologie des vases : de l'expérience à la connaissance</i>	1
Conf2	Philippe COUSSOT <i>Rhéométrie des pâtes et des milieux granulaires</i>	5
Conf3	François LEQUEUX <i>Rhéologie comparée des polymères vitreux et des suspensions</i> <i>colloïdales concentrées</i>	11

COMMUNICATIONS ORALES

Suspensions de l'environnement

C1	S. Lesourd, P. Lesueur, JC. Brun-Cottan, J. Deloffre, J. Caillaud, N. Poupinet, S. Philippe	15
	<i>Rhéologie des vases estuariennes. Application à la dynamique des sédiments fins dans l'estuaire aval de la Seine</i>	
C2	J. Thiébot, A. Besq, X. Qi, S. Guillou, JC. Brun-Cottan Sédimentation et consolidation de sédiments cohésifs estuariens :	19
	relations avec les proprietes rheologiques	
C3	D. Pham Van Bang, F. Bertrand, G. Ovarlez Approche expérimentale par IRM et numérique par EF de la sédimentation et de la consolidation des vases	23
C4	A. Besq, X. Qi, S. Guillou, R. Makhloufi Etude des propriétés rhéologiques de dépôts de sédiments cohésifs d'un milieu	27
	estuarien	
C5	I. Hénaut, MH. Le, JF. Nauroy	31
	Modèle de thixotropie appliqué à une suspension naturelle d'argiles	
C6	P. Laguionie, Y. Mélinge, C. Lanos, A. Crave	35
	Etude du comportement rhéologique multi- échelles de mélanges liquide-solide issus du milieu naturel marin	
C7	S. Paumier, Ph. Monnet, A. Pantet	39
	Rhéologie de suspensions de smectite:	
	impaci de la saluration (Ca2+, Na+).	

C8	E. Dieude-Fauvel, J.C. Baudez, P. Coussot, H. Van Damme Apport couplé des propriétés rhéologiques et électriques pour l'optimisation du traitement de la valorisation des boues résiduaires	43
С9	J.C. Baudez Vieillissement physique des boues résiduaires sous cisaillement et effet de la concentration	47
Milie	eux granulaires	
C10	F. Chevoir, P. Rognon, J.N. Roux, M. Naaïm Rhéophysique des matériaux granulaires cohésifs	51
C11	Ph. Marchal, L. Choplin Rhéologie des milieux granulaires denses vibrés et analogies moléculaires	55
C12	X. Chateau, K.L. Trung <i>Approche par homogénéisation des caractéristiques rhéologiques d'une suspension</i> <i>de particules dans un fluide de Herschel-Bulkley</i>	59
C13	A. Lemaitre Lois d'échelles et rhéologie des suspensions concentrées	63
Mod	élisation et simulation numérique	
C14	G. Ausias, X.J. Fan, R.I. Tanner Modélisation de l'écoulement d'une suspension de fibres avec la méthode SPH	67
C15	G. Beaume, P. Laure, T. Coupez Simulations numériques directes à l'échelle microscopique	71
C16	P. Mills Modèle rhéologique des granulaires secs et pâteux	75
C17	J. Chauchat, S. Guillou, K.D. Nguyen Simulation de la sédimentation d'une suspension de sphère par un modèle diphasique	79
C18	E. Pruliere, A. Amare, N. El Kissi, F. Chinesta Une approche des phénomènes de recirculation lors de la mise en œuvre de fibres courtes par un écoulement de cavité	83
C19	M. Leboeuf, T. Coupez, N. Ghamri, B. Vergnes, B. Brule Simulation directe de la dispersion d'agglomérats dans une matrice polymère sous l'effet d'un cisaillement	87
C20	M. Pishavaei, C. Graiillat, T.F. Mckenna, P. Cassagnau Rhéologie de latex bi-populés modèles	91

Structure interne

C21	1 M. Lenoble, P. Snabre, B. Pouligny Resuspension visqueuse d'une boue modèle : figures de localisation de l'écoulement				
C22	2 S. Jarny, Ph. Monnet, C. Philippe, A. Besq Etude de l'écoulement d'une suspension de laponite entre deux disques par PIV				
C23	C23 G. Ovarlez, F. Bertrand, S. Rodts Ecoulements de suspensions concentrées : détermination locale de la loi de comportement				
C24	P. Estellé, A. Perrot, C. Lanos Localisation et modélisation des zones de glissement en écoulement de compression	107			
C25	G. Plantard, H. Saadaoui, P. Snabre, B. Pouligny Ségrégation entre sphères lisses et sphères rugueuses dans une boue en écoulement	111			
C26	L. Rambeaud, L. Talini, C. Allain Structuration de suspensions monodisperses en milieu rhéofluidifiant	115			
C27	A. Magnin, L. Jossic, G. Rousseau Ecoulement lent d'un fluide viscoplastique autour d'un cylindre	119			
C28	J. Mougel, C. Baravian, C. Durand, F. Caton Suivi dynamique de l'émulsification par diffusion de la lumière.	123			
Susp	ensions de l'industrie				
C29	T. Schweizer, B. Stawarczyk, I. Sailer, J. Fischer, C.H.F. Hämmerli <i>Rhéologie d'un composite plastifié dentaire</i>	127			
C30 A. Seron, A. Ponton, G. Guiffant, J.L. Grossiord, A. Laurent Suspension composite pour application médicale (embolisation) : Etude rhéologique		131			
C31	P. Abélard, S. Kowalski, T. Chartier Les propriétés élongationnelles d'une pâte céramique pour injection basse pression.	135			
C32	D. Houivet, J. Bernard, J.M. Haussonne Dispersion et broyage de poudres d'oxydes dispersées dans des barbotines aqueuses	139			
C33	J. Yammine, M. Chaouche, M. Moranville Comportement rhéologique et stabilité des pâtes cimentaires	143			

C34	S. Commereuc, A. Illaik, F. Leroux, C. Vuillermoz, V. Verney <i>Comportement rhéologique de nouveaux nanocomposites à base d'Hydroxydes</i> <i>Doubles Lamellaires (HDL)</i>			
C35	W. Lertwimolnun, B. Vergnes, G. Ausias, P.J. Carreau Comportement rhéologique de nanocomposites polypropylène/argile en cisaillement transitoire. Expérimentations et modèles	151		
CON	MMUNICATIONS PAR AFFICHES			
P1	J. Veron, J.C. Baudez <i>Rhéologie des mélanges boues-chaux</i>	157		
P2	Y. Mélinge, P. Laguionie, A. Crave, C. Lanos, A. Penasso Etude des propriétés d'érosion de massifs vaseux en milieu fluvial	161		
Р3	H.T. Huynh, R. Chafa Influence d'un carbomère sur le comportement thixotrope de suspensions aqueuses de laponite	165		
P4	 F. Micaelli, G. Levita, A. Marchetti, C. Lanos Suspensions concentrées de cendres volantes 			
P5	5 Y. Mélinge, C. Lanos, B. Vincent Intéraction sol-structure dans une problématique de pêche en milieu naturel marin			
P6	F. Gaulard, N. Roussel, F. Chevoir Ecoulement et blocage de mélanges granulaires en présence d'obstacles	177		
P7	N. Coulombel, B. Gueslin, L. Talini, B. Herzhaft, Y. Peysson, C. Allain Sédimentation de suspensions de particules non browniennes dans la laponite			
P8	C. Allain, B. Guerrier, L. Talini <i>Effondrement d'un gel colloïdal</i>	185		
P9	J. Dillet, C. Baravian, F. Caton, F. Pignon Caractérisation de suspensions anisotropes	189		
P10	10 F. Mahaut, G. Ovarlez, N. Roussel, P. Coussot Comportement des pâtes granulaires en régime solide : Influence de l'inclusion de particules rigides non-colloïdales sur le comportement d'un fluide à seuil			
P11	J. Dillet, C. Baravian, C. Sanchez, S. Akil. Caractérisation des suspensions concentrées par Granulo-Polarimétrie	197		
P12	A. Fall, N. Huang, F. Bertrand, G. Ovarlez, D. Bonn Rhéophysique des suspensions concentrées: Mécanisme du rhéoépaississement	201		

P13	A. Besq, A. Santa Cruz, R. Makhloufi Mesures PIV pour l'étude de l'écoulement viscosimétrique de suspensions thixotropes à seuil			
P14	S. Jarny, L. Thomas, L. David, V. Valle, JC. Dupré Techniques expérimentales de mesures de surfaces libres	209		
P15	J. Mougel, C. Baravian, O. Alvarez, F. Caton Vieillissement d'émulsions gels non ioniques.	213		
P16	C. Philippe, S. Jarny, Ph. Monnet Simulation numérique de la transition liquide-solide d'un fluide thixotrope à seuil d'écoulement dans l'entrefer d'un viscosimètre rotatif disques parallèles	217		
P17	J.P. Guillemin, A. Werckerle, L. Brunet, O. Bonnefoy, G. Thomas Application du modèle viscosité à la coulée d'explosifs : Modélisation du temps de coulée	221		
P18	A. Hammouti, A. Lemaitre, JC. Nave Simulation numérique directe d'un grain immergé	225		
P19	19 B. Benaouda-Zouaoui, A. Horimek, N. Ait Messaoudene Etude numérique de la convection mixte laminaire d'un fluide non-newtonien thermo-dépendant dans une conduite annulaire horizontale excentrique			
P20	D. Anne-Archard, D. du Colombier, H. Boisson, V. Herbert Analyse des enduits de visualisation pariétale utilisés en aérodynamique	235		
P21	C. Peiti, M. Y. Perrin, G. L. Kaza, E. Darque Ceretti, E. Felder <i>Etude du comportement d'encres d'imprimerie</i> <i>à grande vitesse de déformation</i>	239		
P22	M. Barracó-Serra, M.M.Vlad, R. Torres-Cámara, J.Lòpez. P.Surià-Lladó, M.A. Adrià-Casas, E. Fernández Influence du mélange sur la prise et l'injectabilité du ciment osseux en sulfate de calcium	243		
P23	A. Fatimi, M.A.V. Axelos, J.F. Tassin, P. Weiss Etude des propriétés rhéologiques de l'hydroxypropylméthylcellulose	247		
P24	24 C. Bousquet, S. Faure, S. Lagerge Rôle des pluronics sur les propriétés rhéologiques de gels de silice « aspirables » pour la décontamination nucléaire			
P25	B. Husar, S. Commereuc, V. Verney Utilisation des techniques rhéologiques pour la caractérisation de la photoréticulation de matériaux pour application photoresists	255		
P26	S. Gauchet, G. Berton, S. Méo, J. Morcel, P. Méroz, C. Cardinet, E. Gomez, K. Legorju, N. Ranganathan Etude des propriétés rhéologiques de caoutchouc base HNBR : influence du noir de carbone	259		

P27	S. Gaudin, F. Fraïsse, S. Commereuc, V. Verney, R. Guyonnet, A. Govin Etude rhéologique de nouveaux biocomposites bois - polymères biodégradables		
P28	A. Benmounah, K. Fourar, M. Khodja, R. Kheribet <i>Effet combiné de la gomme de xanthane et du polyanionique de cellulose sur les</i> <i>propriétés rhéologiques des boues de forage bentonitiques</i>	267	
P29	K. W. Ebagninin, A. Benchabane, K. Bekkour L'empreinte "pont de polymère" sur le comportement rhéologique des mélanges bentonite-PEO	271	
P30	P. Abivin, I. Hénaut, J.F. Argillier, M. Moan <i>Etude de la viscosité des mousses de bruts lourds</i>	275	
P31	T. L. H. Nguyen, N. Roussel, P. Coussot Système modèle pour la prédiction de la mise en oeuvre des bétons frais	279	
P32	K. Chahour, S. Kaci Modélisation du comportement rhéologique en fluage du béton de fibres métalliques	283	
P33	S. Kaci, F. Amiar, D. Said, R. Bouras Modélisation du fluage propre du béton sous différents niveaux de contraintes	287	
P34	A. Perrot, C. Lanos, Y. Mélinge, P. Estellé Evolution des propriétés d'un mortier durant son extrusion	293	
P35	A. Perrot, C. Lanos, Y. Mélinge, P. Estellé Intérêt d'une sollicitation complémentaire de vibration dans l'extrusion de matériaux à base cimentaire	297	
P36	R. Vié , N. Azéma, J.C. Quantin, M. Fouletier, E. Touraud Nouvelle méthode de classification des pâtes et des suspensions	301	

Rhéologie des vases naturelles : de l'expérience à la connaissance

Ricardo Silva Jacinto

Ifremer, Centre de Brest, Département de Géologie Marine, B.P. 70, 29280 Plouzané

Résumé : Les écoulements naturels de suspensions chargées en sédiments sont en partie déterminés par la rhéologie de suspensions qu'ils transportent. L'intégration de la rhéologie des suspensions naturelles dans les équations de quantité de mouvement servant à modéliser ces écoulements reste cependant limitée à quelques applications simplifiées de sorte à respecter l'analogie rhéomètrique à la base de la quantification empirique, voire phénoménologique, des lois de comportement utilisées. Après une présentation de l'usage qui est fait de la rhéologie dans la modélisation du transport sédimentaire, un modèle de fermeture rhéologique est proposé pour la modélisation de l'ensemble des écoulement naturels riches en sédiments.

Mots-clé : Rhéologie, Transport sédimentaire, Modélisation, Courants de gravité.

1. Introduction

Le cycle global des sédiments très fins, cohésifs, du type vase, limons, boues ou argiles, interagit avec maintes activités humaines et conditionne la relation fragile entre la nature et la pression anthropique. Des problèmes liés à ce type de sédiments se posent, par exemple, dans les zones estuariennes et portuaires; ils concernent les écosystèmes intertidaux, la conchyliculture et les ressources halieutiques, l'envasement portuaire, les rejets de dragage et de traitement des eaux, l'érosion littorale et la subsidence de villes entières (e.g. Venise et Nouvelle Orléans). Sur des échelles de temps et d'espace plus larges, les sédiments vaseux jouent un rôle dans la stabilité des marges et pentes océaniques, dans l'occurrence de glissements sous-marins parfois associés à la génération de tsunamis, dans la formation de réservoirs d'hydrocarbures et affectent, par conséquent, la gestion et dimensionnement des plateformes off-shore, de la mise en place de pipelines et de câbles de communication.

Les sédiments cohésifs naturels (vases) sont des mélanges naturels composés globalement d'argile minérale, de silt, de sables et de matières organiques. Dû à la présence de particules de petite taille dans sa composition, les sédiments cohésifs nécessitent de moins d'énergie hydrodynamique que les sables pour être érodés, remobilisés et transportés. Cependant, leur érosion et transport sont des processus complexes qui dépendent du comportement mécanique et des propriétés rhéologiques du sédiment.

L'approche scientifique de l'ensemble des problèmes liés à ce type de sédiment, à leur modélisation et leur gestion se heurte le plus souvent à la méconnaissance de leur comportement mécanique complexe, *i.e.* à leur rhéologie. Entre suspensions colloïdales et comportement granulaire, ces sédiments sont liquides, ou plastiques en début de consolidation, pour devenir de véritables solides après des temps de tassement prolongés, des déssications appréciables ou des états de contrainte importants. En outre, dans tous ces états, ces sédiments présentent des comportements à seuil, difficiles à prédire et à quantifier dans leurs conditions *in situ*.

Le problème majeur dans l'étude de la rhéologie des vases naturelles est d'une part lié à l'incertitude et à la variabilité des ses propriétés constitutives, voire de sa composition, dans des systèmes sédimentaires naturels très dynamiques. D'autre part, les diverses sollicitations que ces sédiments subissent *in situ* ont rarement des analogues parmi les expériences rhéométriques en laboratoire. L'approche empirique demeure donc insuffisante.

Les différentes communautés scientifiques ont toujours été conscientes de ces difficultés. Plusieurs travaux remarquables, par leur rigueur et persévérance ont été limités par les développements instrumentaux de leur époque. Par exemple, en France, les travaux de Migniot [1], dans le domaine du Génie Côtier, menés à l'aide de simples rhéomètres, demeure toujours une référence. Mais aussi, les résultats obtenus à l'aide de scissomètres, *in situ* et en laboratoire, dans le domaine de la géologie.

2. Hydrodynamique et rhéologie

Le transport des sédiments cohésifs est généralement traité comme un transport de suspensions passives qui ne modifient pas les propriétés de l'écoulement hydrodynamique (courant de marée, houle, turbulence). Le lit sédimentaire est généralement considéré comme un milieu rigide. Les flux d'érosion et de dépôt entre ces deux domaines, l'un considéré comme de l'eau, l'autre comme rigide, sont le plus souvent modélisés par des lois empiriques. Cependant, les suspensions en sédiments sont suffisamment chargées pour modifier les propriétés de l'écoulement hydrodynamique tout en restant facilement mobilisables.

La modélisation mathématique du transport sédimentaire est basée sur la résolution couplée d'équations de conservation de trois types : conservation de volume (équation de la continuité), conservation de la quantité de mouvement et conservation de la masse en sédiment. L'hypothèse d'incompressibilité permet de traiter l'équation de continuité de manière classique en présence de sédiments. L'équation de transport de la concentration en sédiment est forcée par la quantité de mouvement (advection, mélange) et permet d'intégrer différents processus sédimentaires : l'érosion, le dépôt, la chute relative des particules (intégrant la floculation). Sa formulation n'est fondamentalement pas modifiée en présence de concentrations importantes. Par contre, l'équation de conservation de la quantité de mouvement peut être substantiellement modifiée par la présence de sédiments en suspension. Car, la résolution de l'équation de conservation de la quantité de mouvement est étroitement liée à la fermeture choisie pour cette équation, i.e. à la relation supposée entre les contraintes de cisaillement et les gradients de vitesse.

En présence d'eau claire ou peu chargé, les écoulements naturels présentent un nombre de Reynolds élevé. Il est ainsi possible de faire appel à des fermetures turbulentes classiques. En présence de suspension plus chargées, la cohésion et la viscosité baissent le nombre de Reynolds de l'écoulement, la turbulence est insuffisamment développée. Deux difficultés surgissent : d'une part, celle de la fermeture turbulente à bas Reynolds, que nous n'aborderons pas ; d'autre part, celle de la détermination de la relation constitutive de la suspension.

La rhéologie a été intégrée dans l'équation de quantité de mouvement dans de nombreux travaux de modélisation. Mais elles ont été plutôt supposées que mesurées. La validité de ces travaux dépend de la validité des relations constitutives supposées. Alors que peu de travaux ont été menés sur la caractérisation rhéologique des vases naturelles. Dans l'ensemble de ces études, l'intégration de la rhéologie revient à l'expression de comportements rhéologiques simplifiés afin que, d'une part, les expériences rhéomètriques utilisées demeurent analogues aux écoulements modélisés et, d'autre part, de manière à conserver le formalisme des équations de Navier-Stokes ou d'une de leurs simplifications. La rhéologie a été ainsi intégrée dans trois types d'applications : (i) les écoulements hydrostatiques permanents ou quasistationnaires, dont les courants tidaux, (ii) la propagation d'ondes harmoniques de gravité sur des fonds meubles vaseux, dont l'interaction houle-vase et (iii) l'écoulement de courants de gravité sur des fonds irréguliers, dont les glissements sous-marins.

3. Modèles théoriques en écoulement permanent

Pour des écoulements stationnaires ou de très basse fréquence (e.g. marée), le comportement viscoplastique des vases a été souvent approché par le modèle phénoménologique de Bingham : en dessous d'une certaine contrainte seuil τ_v la vase est considérée rigide ; incréments de contrainte sont en dessus. les proportionnels aux incréments de gradients de vitesse. De sorte à reproduire plus de complexité dans le comportement, d'autres modèles viscoplastiques [2] (Herschel-Bulkley, fluide bi-linéaire) ont été utilisés. Parfois, la thixotropie a été introduite en couplant à la loi de comportement une équation de cinétique structurelle [3] modulant la contrainte seuil.

Dans leur formulation généralisée, les lois de comportement utilisées pour fermer l'équation de la quantité de mouvement s'écrivent :

$$\tau = \tau_{v}(\rho,\lambda) + \eta(\rho,\dot{\gamma})\dot{\gamma}$$

où τ représente des contraintes de cisaillement, ρ la densité, l'indice y les conditions de seuil, λ un paramètre structurel, η la viscosité, déterminée en partie par les gradients de vitesse $\dot{\gamma}$.

L'utilisation de modèles viscoplastiques pose des limitations. La contrainte seuil est difficile à définir et à mesurer, surtout *in situ*. Etant un paramètre de transition (seuil), la contrainte seuil est cependant utilisée comme une quantification de la cohésion dans des situations d'écoulement éloignées des conditions de transition. Cette inadaptation conceptuelle est compensée dans la pratique par l'usage de lois de comportement plus complexes faisant appel à des paramètres qui correspondent à autant de dégrées de liberté et d'adaptation de ces lois aux mesures rhéométriques.

La conceptualisation de la rigidité des suspension en dessous de la contrainte seuil fait que seuls les contraintes de cisaillement aux limites du domaine peuvent être quantifiées avant la mise en écoulement de la suspension. Les modèles viscoplastiques peuvent aider à décrire un écoulement mais sont insuffisants pour décrire l'évolution de l'état de déformation au sein du matériau et sa mise en écoulement. Ces modèles ne doivent pas être utilisés pour des écoulements transitoires ou non hydrostatiques.

4. Modèles théoriques à haute-fréquence

Les vagues peuvent générer des contraintes maximales à l'intérieur de la couche sédimentaire et y induire un mouvement susceptible de devenir instable. Ce mouvement altère les propriétés mécaniques de la couche

sédimentaire, diminue sa rigidité et augmente son érodabilité. Dans certaines situations, le fond vaseux peut se liquéfier sous l'action des vagues et être ainsi rapidement entraîné par les courants ou couler sous l'action de la gravité si la pente du fond le permet.

Depuis le modèle présenté par Gade [4], plusieurs modèles analytiques de l'interaction entre les vagues et les fonds sédimentaires montrent que le moteur du mouvement engendré au sein de la couche est lié au gradients horizontaux de pression et non au frottement à l'interface. Dans les modèles analytiques développés, le comportement rhéologique de la couche sédimentaire est supposé a priori et rarement validé par des mesures rhéométriques du comportement de vases naturelles. Le comportement de la couche sédimentaire a été ainsi supposé comme purement visqueux, purement élastique, viscoélastique ou viscoplastique. Dû à leur caractère linéaire, ces modèles analytiques concernent davantage la réponse du fond, liquéfié ou pas, que la mise en liquéfaction et l'altération rhéologique qui l'accompagne. En effet, le processus de liquéfaction et de rupture ont lieu au sein du sédiment près des interfaces avec des couches plus profondes et plus rigides.

Afin de modéliser l'évolution non-linéaire des vases sous l'action des vagues, des tests dynamiques peuvent être utilisés à des fréquences caractéristiques du forçage hydrodynamique. Les concepts de module de cisaillement complexe ou de viscosité complexe permettent d'utiliser le formalisme des équation de Navier-Stokes dans l'espace complexe. L'effet de la densité peut être quantifié dans la plage de réponse linéaire. Pour des amplitudes de déformation plus importantes, le module complexe diminue relativement à sa valeur à faible déformation. Cette diminution relative est indépendante de la densité. On peut en effet écrire pour une densité et une amplitude de déformation données :

 $G_0(\rho, \gamma_0) = \phi(\gamma_0) \cdot G_{0,\varepsilon}(\rho)$

5. Effet de la concentration en sédiments

Dans un environnement naturel, les propriétés rhéologiques des sédiments sont déterminées par de nombreux facteurs, allant de la salinité de l'eau à la variabilité saisonnière de l'activité biologique. En termes de modélisation, cependant, c'est la concentration en sédiments qui est retenue comme le paramètre déterminant au premier ordre la quantification des paramètres rhéologiques de telle ou telle autre loi de comportement appropriée.

Ayant travaillé sur des dizaines de sédiments d'origines diverses, Migniot a retiré une loi générale d'après les mesures de rigidité initiale τ_y (contrainte seuil de Bingham) et de viscosité relative ou absolue μ permettant de relier ces valeurs à la concentration en sédiments secs par une loi de puissance de la forme :

$$\tau_{\rm v} = b.T_{\rm s}^{\rm a}$$

 τ_y est exprimé en N.m⁻² et T_s en g.l⁻¹. Les paramètres a et b sont caractéristiques de chaque vase. Le paramètre a est assez invariable avec la nature du sédiment (a=3 pour des vases fluides et 6 pour des vases plastiques et solides). Le paramètre b varie avec la nature des vases ; il varie entre 10⁻¹⁵ et 10⁻¹⁴.

Cependant, aucune loi n'a pu être retirée concernant les concentrations seuil entre le domaine des vases fluides et plastiques ni sur la manière comme ces lois convergent vers les propriétés de l'eau claire (concentration de gel).

Le retour aux résultats t de Migniot permet cependant de constater qu'une loi exponentielle serait aussi satisfaisante du point de vue statistique que la décomposition en deux lois de puissance.

D'autres mesures rhéométriques montrent que, dans le domaine linéaire, le module de cisaillement complexe $(G_{0,\epsilon})$ augmente de manière exponentielle avec la densité du sédiment :

$$G_{0,\varepsilon} = \alpha . e^{\beta \frac{\rho - \rho_e}{\rho_e}}$$

où ρ_e est la densité de l'eau, prise comme référence (1000 kg.m⁻³), et α et β sont des paramètres propres au matériau.

Les paramètres rhéologiques majeurs (contraintes seuil, modules de cisaillement, viscosité) semblent varier très fortement avec la concentration en sédiments. Cette dépendance ne suis pas strictement une loi puissance, comme l'on pourrait s'attendre d'après la théorie de la percolation.

L'effet de la concentration sur les paramètres rhéologiques majeurs permet de comprendre la modulation de la turbulence et l'effet de la rhéologie dans les écoulements naturels sur la base du nombre de Reynolds R_e, qui paramètrise la turbulence :

$$R_e = \frac{\rho U h}{\mu}$$

où U est la vitesse moyenne de l'écoulement et h l'épaisseur de l'écoulement.

Pour de très faibles concentrations, les écoulements s'établissent naturellement à haut Reynolds. Dans ces cas, à U et h constants, une augmentation de la concentration induit une augmentation de la densité sans que sa viscosité dynamique soit modifiée (restant celle de l'eau). Le Reynolds de l'écoulement augmente linéairement avec la concentration. A l'opposé, à très fortes concentrations, les écoulements s'établissent à très bas Reynolds et une augmentation de la concentration fait augmenter la viscosité et induit une réduction du Reynolds qui est, dans ce cas, inversement proportionnel à la puissance 5 de la concentration. En supposant une relation continue entre le Reynolds d'un écoulement et sa concentration en sédiment, il peut être supposé que la présence des sédiments contribue à augmenter la turbulence à faible concentration, puis, lorsque les forces de cohésion deviennent prépondérantes devant les forces turbulentes, à la dissiper et l'anéantir. Des expériences récentes valident ce raisonnement.

6. Un modèle de fermeture rhéologique

La modélisation d'écoulements de gravité sur des morphologies complexes et l'alternance de zones d'accélération ou ralentissement nécessite d'une fermeture rhéologique plus complexe et cohabitant dans le même ensemble d'équations avec une expression de la turbulence. Le modèle présenté ci-après aborde de manière simple un ensemble large de concepts. La comparaison des résultats qui en sortent avec des expériences d'écoulement en laboratoires semble prometteuse.

La contrainte de cisaillement horizontale est décomposée en deux parties. La première est liée à la cohésion (élasticité et plasticité) de la suspension et associée à l'état de déformation du matériau. La deuxième est liée à sa viscosité et déterminée par la vitesse de déformation :

$$\tau = \underbrace{\mathbf{G}_{0} \cdot \lambda \cdot \gamma_{r}}_{\text{cohésion}} + \underbrace{\boldsymbol{\mu} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}}}_{\text{vis cos ité}}$$

Dans cette équation, μ est la viscosité dynamique, considérée constante pour une densité donnée et donc constitutive de la suspension. Le paramètre G₀ représente le module de cisaillement élastique du matériau dans une situation de repos (ou de faible déformation) et de structuration maximale. L'état de structuration du matériau est représenté par le paramètre structurel λ qui vaudra 1 pour une structure complètement développée. Il vaudra zéro dans un état de déstructuration totale. L'état de déformation (élastique ou plastique) du matériau est représenté par γ_r .

Le paramètre structurel λ est défini en termes de module de cisaillement élastique qui est pris comme une mesure de la cohésion du matériau. L'évolution temporelle du paramètre structural est modélisée sur la base de cinétiques de réaction du premier ordre pour la structuration et la déstructuration :

$$\dot{\lambda} = \alpha(1-\lambda) - \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c}\lambda$$

La récupération structurale y est proportionnelle à la quantité de structure pouvant être créée $(1-\lambda)$ et déterminée par une échelle de temps paramétrée par le taux d'agrégation ou récupération α , qui semble peu varier d'un type d'argile à l'autre.

La déstructuration est supposée proportionnelle, d'une part, à la quantité de structure existante, *i.e.* λ , et pouvant donc être détruite, et, d'autre part, au gradient de vitesse. Le paramètre de déstructuration proposé sur une base empirique par différents auteurs a été remplacé par l'inverse d'une déformation critique notée γ_c . Le taux de déstructuration est ainsi donné par $\dot{\gamma}/\gamma_c$, *i.e.* l'échelle de temps de déstructuration est donnée par le temps qu'il faut, à une vitesse de déformation de $\dot{\gamma}$, pour attendre la déformation critique, ou seuil, de déstructuration ou de mise en écoulement. La déformation critique peut être déterminé expérimentalement : elle ne présente pas de dépendance avec la concentration de la suspension, la contrainte seuil ou l'histoire de la suspension et est relativement constante pour différents types d'argile. Une valeur constante de 0.1 est généralement considérée.

L'état de déformation élastique ou plastique de la suspension est défini comme l'état de déformation moyenne sur l'ensemble de la structure. Il ne s'agit pas d'une déformation mesurable par rapport à une déformation initiale, mais d'un état de déformation actuel, résiduel, mesurable par rapport à l'état de déformation que le matériau acquerrait si son état de contrainte et perturbation devenaient nuls. L'évolution temporelle de l'état de déformation s'écrit :

$$\dot{\gamma}_{\rm r} = \dot{\gamma} - \gamma_{\rm r} \frac{\alpha (1 - \lambda)}{\lambda}$$

La vitesse de déformation résiduelle est ainsi donné par la vitesse de déformation modulé par le taux de restructuration (les nouvelles connections ont une déformation nulle qui affecte ainsi la déformation moyenne). A l'équilibre, pour une vitesse d'écoulement constante, l'état de déformation correspond à l'état critique de déformation ($\gamma_{r,e}=\gamma_c$).

En régime stationnaire, la contrainte de frottement peut être modélisée par un modèle viscoplastique de type Bingham ($\tau=\tau_y+\mu\dot{\gamma}$) où la contrainte seuil (τ_y) est modulée par l'état structurel à l'équilibre et correspond à une situation de déformation seuil ($\tau_y=G_0\lambda_e,\gamma_c$).

Ce modèle est capable de reproduire les résultats rhéomètriques de différents types de tests. Son intégration dans un modèle d'écoulement 1-DV a permis de reproduire des différents régimes d'écoulement produits en laboratoire pas Baas et Best [5].

7. Références

[1] Migniot, C. Tassement et rhéologie des vases. *La Houille Blanche*, 1-2, 11-111 (1989).

[2] Locat J. and Lee H. J. Submarine landslides: advances and challenges *Can Geotech. J.*, 39, 193-212 (2002).

[3] Toorman E., Modelling the thixotropic behaviour of dense cohesive sediment suspensions. *Rheologica Acta*, 36, 1, 56-65.

[4] Gade, H.G., Effect of a nonrigid, impermeable bottom on plane surface waves in shallow water, *J. Marine Res.*, 16,2, 61-82 (1958).

[5] Baas J.H. and Best J.L., Turbulence modulation in clay-rich sediment-laden flows and some implications for sediment deposition. *J. Sed. Res.*, 72, 3, 336-340 (2002).

Rhéométrie des pâtes et des milieux granulaires

P. Coussot

LMSGC (UMR113 LCPC-ENPC-CNRS), Institut Navier, Champs sur Marne

Résumé : Les matériaux pâteux ou granulaires ne sont pas des fluides simples, ce qui implique que les outils d'analyse théorique de la viscosimétrie traditionnelle ne sont pas toujours applicables. On passe en revue les principales catégories de tels matériaux (pâtes, milieux granulaires, pâtes granulaires) et leurs comportements, et on discute des techniques de rhéométrie adaptées à la détermination de ces comportements.

1. Introduction

Pourquoi une rhéométrie des pâtes et des milieux granulaires ? La rhéométrie n'est-elle pas la technique permettant de déterminer la loi de comportement d'un matériau dont on ne connaît rien a priori ?

En fait les choses sont beaucoup plus compliquées. D'abord les outils théoriques de la viscosimétrie classique [1] permettent par exemple de montrer que dans le cas d'un cisaillement simple (ou plus généralement d'un écoulement viscosimétrique) le tenseur des contraintes se simplifie (quatre de ses composantes étant nulles), ce qui conduit à la description habituelle du comportement des matériaux à partir de trois fonctions matérielles. Sous ces hypothèses la résolution des équations du mouvement fournit les expressions standards des distributions de gradient de vitesse et de contrainte en fonction des variables macroscopiques. On a tendance oublier cependant à que ces développements s'appuient sur l'hypothèse que l'on a affaire à des fluides simples, autrement dit de façon simplifiée, qui ne possèdent pas de configuration préférentielle.

Or les pâtes et les milieux granulaires sont essentiellement des fluides à seuil thixotropes, c'està-dire qu'ils peuvent être selon les circonstances en régime fluide ou en régime solide, et leur résistance à l'écoulement ou à la déformation dépend de l'ensemble de l'histoire de l'écoulement. Dans un régime solide un matériau ne peut évidemment pas être considéré comme un fluide simple, son comportement est fonction de son état actuel relativement à une configuration de référence. En outre au repos le seuil de contrainte apparent d'une pâte augmente sans cesse, elle n'oublie donc jamais son histoire ancienne, bien au contraire. Ceci conduit notamment à un phénomène tout à fait paradoxal du point de vue de la viscosimétrie « classique »: dans certains cas le régime permanent dépend de l'histoire de l'écoulement, il n'est donc pas unique, ce qui est en contradiction complète avec les conséquences de l'hypothèse de fluide simple. On peut observer ce phénomène dans l'écoulement en géométrie Couette d'une suspension de bentonite : la région cisaillée en régime stationnaire diminue avec le temps de repos après précisaillement (voir Fig.1).



<u>Figure 1</u>: Profils de vitesse tangentielle en régime permanent au sein d'une suspension de bentonite dans une géométrie Couette, après différents temps de repos suivant le précisaillement. Données extraites de [7].

En fait on verra plus loin que cet effet peut également être observé en géométrie cône-plan et plans parallèle en dépit de l'homogénéité supposée du gradient de vitesse (selon des droites parallèles à l'axe de rotation). Finalement de manière générale les écoulements viscosimétriques de pâtes ou de milieux granulaires au sein des géométries habituelles doivent être analysés à partir d'un bilan des forces ou en faisant des hypothèses simplificatrices sur le comportement du matériau [2], plutôt que sur la forme du cisaillement, ce qui est très différent de l'approche habituelle des écoulements viscosimétriques. Ainsi paradoxalement les techniques de rhéométrie sontelles fortement dépendantes du comportement du matériau étudié. Ceci est encore plus vrai si on prend en compte dans ce terme «techniques» les procédures originales utilisées pour déterminer les caractéristiques rhéologiques de ces matériaux, ainsi que les moyens mis en œuvre pour éviter les nombreux phénomènes perturbateurs se produisant durant les expériences [2]. Après avoir passé en revue les caractéristiques physiques et mécaniques des grandes classes de matériaux qui m'intéressent ici, j'illustrerai ce propos par quelques exemples d'approches rhéométriques développées pour ces matériaux particuliers.

2. Classification des matériaux

Les systèmes étudiés ici sont les matériaux pâteux industriels ou naturels ainsi que les milieux granulaires tels que les poudres, le sable, les sols grossiers. Tous ces matériaux ont une structure interne qui les différencie immédiatement des liquides ou des solides simples par le fait que leurs constituants élémentaires (immergés dans un liquide ou dans un gaz) ne sont pas des atomes ou des molécules, mais des objets beaucoup plus gros tels que des bulles, des gouttelettes, des particules d'argile, des cristaux, des grains, des morceaux de légume, etc. Tant que la concentration en éléments dans ce fluide n'est pas très grande et reste homogène, le mélange est newtonien et sa viscosité augmente avec la concentration en éléments. Les changent profondément choses lorsque la concentration dépasse une valeur critique au-delà de laquelle les éléments commencent à se gêner. Le système constitué des éléments en interaction se coince, c'est-à-dire qu'il se forme un réseau d'interactions duquel chaque élément ne peut s'extraire que si on lui fournit une énergie finie. Ce réseau peut alors se briser, mais il se reforme très facilement ensuite, du fait de la simple présence des éléments dans le fluide interstitiel.

Lorsque la force entre deux éléments varie progressivement lorsque l'on approche ces éléments on peut qualifier les interactions (colloïdales, tension superficielle, etc) de « molles » et les matériaux au sein desquels ce type d'interaction prédomine, des pâtes. Lorsqu'on lui applique une contrainte trop faible, une pâte se déforme de manière finie, car les éléments remontent partiellement dans leurs puits de potentiel. Lorsqu'on relâche la contrainte les éléments retombent au fond de leur puits de potentiel, la pâte est donc fondamentalement élastique, mais comme ces mouvements conduisent malgré tout à une certaine dissipation d'énergie, les matériaux pâteux sont en fait viscoélastiques dans leur régime solide. Lorsqu'on applique une contrainte suffisamment grande un certain nombre d'éléments sont extraits de leur puits de potentiel, et comme le milieu est désordonné, la structure initiale ne peut être recouvrée en inversant le processus. Le réseau initial est donc irrémédiablement brisé. Si on

maintient l'effort, on s'attend en outre à ce que le mouvement amorcé se poursuive, puisque l'énergie fournie doit toujours pouvoir faire sortir de nouveaux éléments de leur puits de potentiel. On est alors dans le *régime fluide* des pâtes pour lequel la vitesse d'écoulement augmente à partir de zéro avec la différence entre la contrainte appliquée et la contrainte minimum pour briser le réseau que l'on appelle le seuil de contrainte [3].

Cependant le réseau d'interactions est un système hors-équilibre, constitué d'un très grand nombre d'éléments en interaction mutuelle et susceptibles de se déplacer sous l'action de l'agitation thermique. Chaque élément explore donc au cours du temps diverses positions, et il en est de même de la configuration du réseau qui ne trouve sa position d'équilibre idéale qu'au bout d'un temps infini, après être passé par une succession de minima locaux associés à des profondeurs de puits de potentiel de plus en plus grandes. A l'inverse si on brise la configuration actuelle on revient en quelque sorte en arrière en replaçant les éléments dans des puits de potentiel moins profonds. On a affaire à des systèmes *thixotropes*.

Lorsque le réseau est formé de particules assez grosses celles-ci peuvent entrer en contact « direct ». Les interactions qui en résultent sont du type collision ou frottement. Dans ce cas la distance entre les centres de deux particules en contact ne peut varier que marginalement en déformant très légèrement les particules solides. On peut considérer qu'on a affaire à des interactions « dures » puisque la force à appliquer pour rapprocher les centres de deux particules diverge brutalement lorsque les particules entrent en contact. Un tel réseau confère des propriétés particulières (voir §4) à ce type de matériau que l'on appellera granulaire. Selon les conditions d'écoulement (principalement la vitesse) on peut distinguer le régime frictionnel pour lequel frottements entre grains jouent un rôle les prédominant sur le comportement collectif, et un régime collisionnel pour lequel ce sont les collisions qui prédominent [4].

Entre les pâtes et les matériaux granulaires on trouve les pâtes granulaires au sein desquelles, selon le régime d'écoulement, des interactions dures ou des interactions molles peuvent prédominer. En général, à faible vitesse la pâte granulaire aura un comportement de type granulaire parce les grains ont largement le temps et la possibilité d'entrer à nouveau en contact les uns avec les autres au cours de l'écoulement. En revanche, à plus forte vitesse les contacts entre grains n'ont pas le temps ou la possibilité de se reformer et leurs mouvements relatifs sont lubrifiés par le fluide interstitiel. Cette capacité des pâtes granulaires à changer complètement de nature de comportement est à l'origine de la liquéfaction ce certains sols, et rend l'étude de leur comportement particulièrement délicate. Le tenseur des contraintes de ce type de matériau peut être exprimé [2, 5-6] comme la somme d'un terme ($\Sigma_f(\phi)$, où ϕ est la concentration en grains) associé au comportement de la phase interstitielle (la pâte) et d'un terme (Σ_g) associé au comportement du réseau granulaire :

$$\Sigma = \Sigma_f(\phi) + \Sigma_g \tag{1}$$

3. Les pâtes

Compte tenu de la possibilité pour ces pâtes de se trouver dans un véritable régime fluide il est naturel de tenter d'abord de les étudier avec les outils classiques de la viscosimétrie. Concentrons nous alors sur l'expérience la plus simple, i.e. le fluage, selon la procédure suivante : le matériau est d'abord précisaillé puis laissé au repos pendant un temps donné (t_w) , et à l'instant initial une contrainte (τ) est appliquée. On suit alors la déformation apparente (γ) du matériau au cours du temps (voir Fig.2). Ce test permet d'emblée de distinguer le régime solide et le régime liquide du matériau : pour τ supérieure à une valeur critique (τ_c) la courbe de déformation a une asymptote de pente 1 en échelle logarithmique, indiquant que le régime permanent d'écoulement (dans le régime liquide) est atteint ; au contraire pour $\tau < \tau_c$ la pente de $\gamma(t)$ décroît au cours du temps et a une asymptote horizontale, indiquant que la déformation totale est finie. Dans certains cas pour des contraintes proches de τ_c la pente de $\gamma(t)$ n'atteint pas clairement zéro mais décroît et reste inférieure à 1, ce qui implique que le gradient de vitesse apparent ($\dot{\gamma} = \Omega r_1 / (r_2 - r_1)$ où Ω est la vitesse de rotation du cylindre intérieur et r_1 et r_2 les rayons des deux cylindres) décroît et tend vers zéro. Ce dernier régime ne correspond donc pas à un écoulement stable dans le régime fluide et il est probable qu'il résulte d'une localisation extrême du cisaillement le long d'une surface solide (voir plus loin).

De ces observations on déduit d'abord qu'il existe effectivement <u>un régime solide</u> et <u>un régime fluide</u>. On peut néanmoins remarquer que dans le régime solide, après la phase de démarrage rapide accompagnée d'oscillations (qui correspond à la réponse élastique du système avec une inertie non négligeable) suivie d'un plateau de déformation, le matériau continue de fluer sur des temps longs. Ceci ne peut cependant pas être considéré comme un écoulement fluide dans la mesure où le gradient de vitesse correspondant diminue sans cesse. Il s'agit plus probablement d'effets de vieillissements du matériau éventuellement couplés à des relaxations lentes.



Figure 2 : Déformation apparente en fonction du temps pour une suspension de bentonite dans une géométrie Couette et pour différents niveaux de contrainte après la même préparation (précisaillement + repos). De bas en haut : (t_w =60s) τ =0.22, 1.1, 4.4, 11, 15.4, 22, 25.3, 28.6, 30.8, 33, 35.2, 37.4, 39.6, 41.8, 44, 48.4, 52.8, 59.4, 66, 110, 220 Pa. Données de [20]

On peut ensuite analyser assez précisément le comportement dans le régime liquide en reportant la valeur $\dot{\gamma}$ en régime permanent associée à chaque niveau de contrainte supérieure à τ_c . La courbe d'écoulement correspondante a alors une allure très proche de celle attendue pour un fluide à seuil suivant un modèle de Herschel-Bulkley (voir Fig.3). Néanmoins le niveau de gradient de vitesse minimum atteint est relativement élevé, souvent de l'ordre ou supérieur à $1s^{-1}$. On peut alors penser que ceci n'est dû qu'à la difficulté d'appliquer en pratique des contraintes très proches du seuil, qui donneraient des niveaux de gradients de vitesse de plus en plus faibles. Cependant si on prend en compte le fait que ces écoulements sont obtenus dans une géométrie Couette (où $\tau(r) \propto 1/r^2$) on se rend compte que cette explication ne suffit pas. En effet comme le matériau ne s'écoule pas en régime permanent pour $\tau < \tau_c$ on sait qu'il ne bouge plus dans l'entrefer au-delà d'une distance $r_c = r_1 \sqrt{\tau/\tau_c}$ lorsque $\tau(r_2) < \tau_c$. Du coup on peut calculer un nouveau gradient de vitesse apparent plus précis sous la forme $\dot{\gamma}^* = \Omega r_1 / e$ où $e = r_c - r_1$. En représentant la courbe d'écoulement corrigée de cette manière $(\tau, \dot{\gamma}^*)$ on constate (voir Fig.3) que

 $\dot{\gamma}^*$ tend vers une valeur finie lorsque $\tau \rightarrow \tau_c$. Ainsi aucun écoulement permanent dans le régime liquide ne peut être obtenu en-dessous de cette valeur critique. Ceci est en accord avec les diverses observations par IRM de champs de vitesse dans le même type de géométrie avec différentes matériaux pâteux [7] : le profil des vitesses est composé d'une région en écoulement et d'une autre au repos, comme pour un fluide à seuil ordinaire, mais il y a une rupture de pente à l'interface entre les deux régions (voir Fig.1), ce qui illustre bien l'incapacité du fluide à couler à un gradient de vitesse compris entre ces deux pentes (en l'occurrence 0 et $\dot{\gamma}_c$).



<u>Figure 3</u>: Courbes d'écoulement apparentes (symboles creux) pour (de haut en bas) un gel cheveux, une moutarde et une suspension de bentonite (données de [20]). Courbes corrigées (symboles pleins) prenant en compte l'épaisseur cisaillée effective (voir texte).

Une conséquence pratique de ce fait est que quelle que soit la géométrie utilisée il n'est pas possible d'obtenir un cisaillement homogène pour $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$. Le matériau profite des très légères hétérogénéités dans le champ de contrainte pour s'écouler à $\dot{\gamma}_c$ dans les régions où $\tau > \tau_c$ et ne pas s'écouler dans les autres régions. Ceci implique que les mesures aux faibles $\dot{\gamma}$ ne représentent pas le comportement effectif du matériau si l'on ne prend pas en compte cette hétérogénéité. Plus grave est le fait qu'aux très faibles $\dot{\gamma}$ l'épaisseur cisaillée finit par atteindre une valeur de l'ordre de la taille des éléments constitutifs du matériau. Dans ce cas l'hypothèse de continuité du milieu n'est plus valable et le comportement apparent résultant de la pâte peut ne pas être dans la continuité de celui observé lorsque l'hypothèse de milieu continu est valide. Ainsi pour des mousses [8] ou certaines suspensions concentrées [9] on observe une remontée de la contrainte vers les faibles gradients de vitesse qui ne peut pas correspondre à un écoulement stable d'un matériau homogène. Pour une émulsion on observe au contraire une chute de contrainte, comme si le matériau glissait, alors que des surfaces rugueuses sont utilisées [10]. On a alors probablement affaire à un « régime discret » pour lequel le comportement apparent n'est plus simplement lié au comportement effectif du matériau mais aux interactions entre la surface solide et les éléments constitutifs du matériau. On constate finalement que le débat sur l'existence du seuil de contrainte [11], non seulement n'a pas de sens par rapport à la réalité puisque dans les situations habituelles d'écoulement ce seuil existe, mais a en outre probablement détourné l'attention d'un ensemble de comportements originaux et des matériaux pâteux que fondamentaux la rhéométrie classique était incapable de détecter.

4. Les milieux granulaires

Avec les milieux granulaires on passe à un degré de complexité supérieure puisqu'aux effets observés pour les pâtes (seuil de contrainte apparent, régime liquide, vieillissement) vont s'ajouter les effets d'une part de la formation d'un réseau de contacts directs parfaitement rigide dans certaines directions et d'autre part de la dilatation ou de la compression du réseau granulaire. Il en résulte qu'on ne peut pas définir le comportement intrinsèque d'un matériau granulaire, son comportement mécanique dépend des conditions particulières de l'écoulement. La possibilité de « faire de la rhéométrie » dans de telles conditions paraît compromise. Pourtant il est possible de déterminer quelques caractéristiques fondamentales de leur comportement dans le cas du régime frictionnel. En effet lors de la mise en mouvement du matériau le comportement du cas matériau dans ce peut en première approximation s'exprimer

$$\dot{\gamma} \neq 0 \Longrightarrow \tau = \mu \sigma \tag{2}$$

où au et σ sont les amplitudes des contraintes tangentielle et normale le long de la surface considérée et μ est le coefficient de frottement du matériau. On peut alors mettre en place des expériences spécifiques pour déterminer le coefficient de cette loi. Il est par exemple possible d'utiliser les géométries classiques de rhéométrie des fluides, mais à condition de contrôler la contrainte normale intervenant dans (2) [2]. Avec une géométrie Couette par exemple il est nécessaire de pouvoir imposer une contrainte radiale largement supérieure à la contrainte résultant du simple poids du matériau qui peut dépendre de la profondeur au sein de l'échantillon. La géométrie plans parallèles n'est quant à elle pas utilisable directement car il faut pouvoir empêcher l'échantillon de sortir de

l'entrefer pendant l'expérience. Pour cette raison une géométrie annulaire est souvent utilisée qui consiste en un anneau circulaire avec des parois latérales dans lequel l'échantillon est comprimé par le plateau supérieur. Le coefficient de frottement de (2) peut également être estimé à partir de l'angle de stabilité d'un tas granulaire sur un plan horizontal : cet angle varie en fait entre deux valeurs extrêmes (toutefois assez proches) selon l'histoire de la formation du tas et μ est compris entre ces deux valeurs.

On notera que l'ensemble de ces approches fournit une valeur de μ qui dépend quelque peu de la facon dont le tas a été préparé. Mais le point le plus critique est que ce modèle fournit seulement le critère de mise en mouvement d'une masse granulaire mais ne nous donne pas plus d'informations sur ses propriétés en écoulement dans le régime frictionnel. Dans ce domaine nous ne disposons pas encore de connaissances suffisamment générales mais les recherches menées depuis une vingtaine d'années ont permis de réaliser des progrès sensibles pour certains types d'écoulements. Ainsi dans le cas des écoulements à surface libre il s'avère possible [12-14] de décrire les caractéristiques des écoulements à partir d'une loi de comportement du type (2) avec un coefficient de frottement dépendant de la vitesse d'écoulement via un paramètre adimensionnel proportionnel à $\dot{\gamma}/\sqrt{\sigma}$ [15].

5. Les pâtes granulaires

Il s'agit là de matériaux particulièrement difficiles à appréhender puisqu'ils cumulent les problèmes rencontrés avec les pâtes et les milieux granulaires sans que l'on sache clairement quand les uns ou les autres peuvent se produire. En fait cette transition apparaît lorsque le terme pâteux de (1) devient d'un ordre de grandeur différent de celui du terme granulaire. Dès que l'on a pu identifier les conditions de cette transition [16-17] on peut décrire le comportement du matériau en utilisant les outils présentés ci-dessus pour les pâtes ou les matériaux granulaires : dans le régime pâteux le matériau a un comportement de fluide à seuil avec un seuil de contrainte augmentant avec la concentration en grains (ϕ); dans le régime granulaire le matériau a un comportement représenté par un modèle de Coulomb (1) dans lequel on ajoute un terme associé au seuil de contrainte de la pâte interstitielle (terme appelé cohésion en mécanique des sols): $\tau = \tau_c + \mu \sigma$. La difficulté est cependant qu'il n'est pas évident que ϕ reste homogène lors de cette transition, donnant lieu à un comportement macroscopique très dépendant de la géométrie

d'écoulement. Il a ainsi été montré récemment [18-19] que même pour une suspension très concentrée la distribution des grains dans le fluide interstitiel newtonien varie en fonction de la vitesse et de la distance au cylindre intérieur, conduisant à un comportement évolutif dans le temps. Au passage il est apparu [19] que la loi de comportement effective (locale) telle qu'elle peut être déterminée par IRM en prenant en compte ces hétérogénéités ne à la viscositée correspond pas apparente habituellement modélisée par la loi de Krieger-Dougherty.

6. Références

[1] B.D. Coleman, H. Markowitz, and W. Noll, *Viscometric flows of non-Newtonian Fluids* (Springer Verlag, Berlin, 1966)

[2] P. Coussot, *Rheometry of pastes, suspensions and granular materials* (Wiley, New York, 2005)

[3] P. Coussot, and C. Ancey, *Phys. Rev. E*, 59, 4445 (1999)

[4] P.C. Johnson, P. Nott, and R. Jackson, *J. Fluid Mech.*, 210, 501 (1990)

[5] K. Terzaghi, *Theoretical Soil Mechanics* (Wiley, New York, 1943)

[6] G.K. Batchelor, J. Fluid Mech., 41, 545 (1970)

[7] P. Coussot et al., Phys. Rev. Lett., 88, 218301 (2002)

[8] S. Rodts, J.C. Baudez, and P. Coussot, *Europhysics Letters*, 69, 636-642 (2005)

[9] F. Pignon, A. Magnin, and J.M. Piau, J. Rheol., 40, 573 (1996)

[10] A. Ragouilliaux et al., Flow instability and shear localization in a drilling mud, à paraître dans *Rheol. Acta* (2006)

[11] H.A. Barnes, J. Non-Newt. Fluid Mech., 81, 133-178 (1999)

[12] O. Pouliquen, Phys. Fluids, 11, 542-548 (1999).

[13] GDR MiDi, Eur. Phys. J. E 14, 341-365 (2004)

[14] Jop P., Pouliquen O., Forterre Y., "A new constitutive law for dense granular flows", Preprint (2006)

[15] F. Da Cruz et al., Phys. Rev. E, 72, 021309 (2005)

[16] C. Ancey, and P. Coussot, C.R. Acad. Sci., Paris. 327, 515 (1999)

[17] A.P. Poloski, P.R. Bredt, R.C. Daniel, The Contribution of Frictional Contacts to the Shear Strength of Powders and Slurries, à paraître dans *Rheol. Acta* (2006)

[18] N. Huang et al., 2005. Flow of Wet Granular Materials, *Phys. Rev. Lett.* 94, 028301.

[19] G. Ovarlez, F. Bertrand, S. Rodts, Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through MRI, *J. Rheol.*, 50, 259-292 (2006)

[20] P. Coussot, H. Tabuteau, X. Chateau, L. Tocquer, and G. Ovarlez, soumis à *J. Rheol.* (2006)

41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie

Rhéologie comparée des polymères vitreux et des suspensions colloïdales concentrées

François Lequeux

P.P.M.D. E.S.P.C.I. 10 rue Vauquelin 75231 PARIS Cedex 5 courriel : francois.lequeux@espci.fr

Résumé : Les polymères vitreux et les suspensions colloïdales vitreuses montrent le même type de dynamique – des modes α et β ainsi que du vieillissement physique. Au-delà de ces aspects dynamiques il se trouve que la plupart des propriétés rhéologiques aux faibles déformations – non-linéarité, vieillissement – sont similaires pour les deux systèmes. Par contre aux fortes déformations les systèmes ont des comportements différents : les polymères sont gouvernés par la topologie de la chaîne qui rend difficile les forts cisaillement ce qui n'est pas le cas pour les suspensions colloïdales.

Mots-clé : Polymères vitreux, fluides à seuil, suspensions colloïdales, vieillissement

1. Introduction

Depuis une dizaine d'année, des comportements de type verres ont été observés dans les suspensions colloïdales. L'augmentation de la concentration induit un ralentissement de la dynamique et une séparation des relaxations en deux modes : un mode court peu sensible à la concentration et un mode lent divergeant rapidement avec la concentration [1]. Ces deux types de relaxations sont très similaires à celles observés dans les verres moléculaires lorsque l'on diminue la température. Par analogie les deux modes observés de longues dates dans les polymères vitreux ont été également baptisés α et β pour les suspensions colloïdales. Cette observation peut se comprendre de la façon suivante : la diminution de la température – respectivement l'augmentation de concentration - induit une obstruction aux mouvements des monomères - respectivement des particules colloïdales. Les objets sont gênés par leurs voisins. Du coup les déplacements doivent se faire collectivement selon des modes – toujours mal compris – de type α . On peut alors se poser légitimement la question de la similarité des autres propriétés.

2. Contrainte seuil et plasticité

Les polymères vitreux présentent une contrainte seuil de plasticité. Les suspensions colloïdales une contrainte seuil d'écoulement. Si l'on réfléchit sur la contrainte seuil il faut se rappeler du théorème de rhéologie suivant : *Tout fluide qui possède un seul état thermodynamique au repos présente un régime Newtonien avec une viscosité finie.* Ce théorème qui provient directement du théorème de la réponse linéaire. Il a des contre-exemples connus.

Ainsi les cristaux liquides nématiques possèdent une orientation fixée par les conditions initiales : ils n'ont donc pas un seul état au repos, mais une multiplicité correspondant chacun à une orientation donnée. Il est donc naturel – et c'est d'ailleurs le cas – qu'ils ne présentent pas de régime visqueux lorsque leur orientation n'est pas maintenue par un champ non mécanique. Ceci est bien la conséquence du théorème cité précédemment.

On sait que les systèmes vitreux ne sont pas des systèmes ergodiques : leur temps de relaxation est supérieur aux temps expérimentalement accessibles. Ils ont donc un état au repos qui dépend de leur histoire mécanique et/ou thermique. Ainsi il est naturel que ces systèmes ne montrent pas de régime visqueux mais plutôt une contrainte seuil d'écoulement. Cette contrainte seuil correspond au fait que la déformation mécanique va forcer le système à évoluer d'une façon très différent de celle qu'il fait sous l'action de la température

Néanmoins à cause de phénomènes de vieillissement que nous allons décrire maintenant, la contrainte seuil est difficile à mesurer précisément.

3. Vieillissement et Dépassement de contrainte

Les systèmes vitreux même si ils ne sont pas des systèmes à l'équilibre thermodynamique présentent des évolutions temporelles tout à fait caractéristiques. L'expérience qui met en évidence ce phénomène est la fameuse expérience de Struik. Un polymère est trempé à partir d'une température supérieure à sa température de transition vitreuse jusqu'à une température qui sera maintenue constante par la suite, à un instant t=0. Il est ensuite maintenu au repos pendant un temps t_w. Puis on lui fait subir une mesure de complaisance dans le régime linéaire. La complaisance est mesurée entre les temps t_w et t+t_w. Cette complaisance J(t,t_w) est une fonction à la fois du temps de recuit depuis la trempe t_w et du temps t pendant lequel on a appliqué la charge [2]. Il se trouve que cette fonction suit la loi d'échelle suivante :

où μ est un exposant proche de 1. Ce résultat classique est montré dans la figure 1. Il montre le résultat fascinant suivant : *le temps de relaxation d'un verre est à peu près proportionnel au temps écoulé depuis la trempe*.

 $J(t,t_w)=f(t/t_w^{\mu})$

8 Glassy Liquids



Figure 4.16 Creep compliance (strain per unit imposed tensile stress) versus time for glassy polyvinylchknise after aging for various times after a quench from equilibrium at 90°C to a glassy state at 20°C. The master curve with many symbols is the superposition of all the curves and is obtained by a horizontal shift. The pluses was obtained by reheating to 90°C after 1000 days of aging, and then quenching again to 20°C, followed by one day of aging. This result shows that the aging process is thermoreversible. (From Struik 1976, with permission from the New York Academy of Sciences.)

Figure 1 : complaisance pour différent temps écoulé depuis la trempe, d'après [2]



Fig. 9. Left: creep curves measured at different waiting times: $t_W = 15$ s, $t_W = 30$ s, $t_W = 300$ s, $t_W = 1000$ s, $t_W = 2000$ s, and $t_W = 10000$ s (from top to bottom). The amplitude of the stress is $\sigma_m = 10$ Pa. Right: same curves plotted as a function of the ageing variable $(t - t_W)/t_W^m$.

Figure 2 : complaisance et module de relaxation une loi d'échelle en (t/t_w^{μ}) d'après [3].

On peut effectuer ce type d'expérience sur une suspension colloïdale concentrée. Par contre dans ce cas la trempe ne sera plus thermique mais « mécanique ». On cisaillera fortement le système à l'instant t=0 et on attendra t_w avant de mesurer sa complaisance, ou son module de relaxation. Plusieurs auteurs ont effectués ce type d'expériences et ont observé aussi bien pour la complaisance que pour le module de relaxation d'une loi d'échelle en (t/t_w^{μ}) . C'est ce qui est présenté dans la figure 2 extraite de la référence [3].

Ce phénomène est encore mal compris mais on peut l'interpréter qualitativement de la façon suivante : un système vitreux possède un temps de relaxation τ_{α} (t) qui évolue avec le temps. Ce temps de relaxation tends vers sa valeur d'équilibre qui est proche de l'infini à l'échelle où les expériences sont réalisées. Il est donc tentant d'écrire une équation d'évolution temporelle pour τ_{α} (t), telle que il tende vers l'infini lorsque le temps tend vers l'infini. Cette équation sera de la forme :

$$\frac{d(\tau_{\alpha})^{-1}}{dt} \propto -\frac{(\tau_{\alpha})^{-1}}{\tau}$$

où τ est un temps de relaxation caractéristique du système vitreux. Or le temps caractéristique de relaxation du système vitreux est τ_{α} (t) lui-même. En substituant τ par τ_{α} (t) on s'aperçoit que la solution devient simplement :

$$\frac{1}{\tau_{\alpha}(t)} \propto \frac{1}{a+t}$$

où a est une constante d'intégration. On retrouve donc la loi d'échelle où τ_{α} est proportionnel à t de Struik. En fait la situation réelle est plus complexe, car les systèmes vitreux ne possèdent pas un seul temps caractéristique, mais une distribution très large, connue pour faire apparaître des modules de relaxation en exponentielle étirée (la fameuse loi de Kohlraush). Des approches plus complètes peuvent être trouvées dans [4].



JSME Incomptional Journal

Figure 3 : Dépassement de contrainte pour du PMMA en fonction du temps écoulé depuis la tempe en dessous de sa température de transition vitreuse, d'après [5]



FIG. 8. Semilogarithmic plot of the stress versus t^{*} under constant shear rate $\gamma = 1 z^{-1}$, after various values of the elapsed waiting time: $t_{\alpha} = 100$, 1000, 10000 s. This sample has a yield stress $\sigma_{\gamma}^{app} = 1.5$ Pa.



Si maintenant on effectue une expérience de mise en écoulement pour un système vitreux initialement au repos, on observe un dépassement de contrainte – que cela soit pour les polymères vitreux [5] ou pour les suspensions colloïdales [6]. Et la contrainte maximum augmente logarithmiquement avec le temps écoulé depuis la préparation du système comme présenté sur les figures 3 et 4. Ce phénomène met en évidence le fait que le vieillissement s'accompagne d'un ralentissement de la dynamique du système mais aussi d'une augmentation de la contrainte plastique. Remarquons aussi que l'amplitude du dépassement de contrainte dépend du taux de cisaillement pour les mêmes raisons.

Ainsi le vieillissement physique, qui décrit en fait l'évolution d'un système vers un état infiniment lent, avec une évolution temporelle régit par sa propre dynamique. Cela provoque des lois d'échelles remarquables pour la complaisance ou pour le module de relaxation. Ce phénomène est aussi responsable de la dérive logarithmique de la contrainte maximum au de dépassement de contrainte.

3. Fortes déformations et cisaillement par bandes

Ces analogies pourraient pousser à chercher d'autres analogies aux plus fortes déformations. Par exemple, les fluides à seuil sont connus pour s'écouler par « bandes de cisaillement ». Ces mêmes bandes de cisaillement s'observent dans les polymères solides. Néanmoins, les polymères solides ont une spécificité par rapport aux suspensions. Les chaînes imposent des contraintes topologiques à grandes échelles. Alors que les faibles déformations (moins de 10%) ne sollicitent que des réarrangements des petits domaines isolés les uns des autres, les fortes déformations vont solliciter les chaînes entièrement, et l'extensibilité limite des polymères va jouer un rôle considérable. Elle va «rhéodurcir» les zones déformées et ainsi induire des écoulements très homogènes, comme nous l'avons observé récemment par diffusion de neutrons sur le PMMA [7]. Au contraire les suspensions colloïdales montrent des hétérogénités de d'écoulement qui perdurent pour de fortes déformations [8]

3. Conclusion

Les systèmes vitreux sont des systèmes où la dynamique est bloquée par l'encombrement mutuel des molécules ou des particules. La préparation de

ces systèmes depuis un état hors d'équilibre – par trempe ou agitation mécanique – conduit la dynamique à ralentir progressivement selon une loi d'échelle bien précise. Les propriétés dynamiques linéaires comme la complaisance ou le module de relaxation y sont très sensibles. Par contre les dépassements de contraintes ne sont que sensibles logarithmiquement à cette évolution temporelle. Les analogies entre verres sont fortes pour les faibles déformations. Mais pour les fortes déformations les réponses sont sans doute très sensible à la nature du système vitreux

[1] W. vanMegena, T.C. Morgensen, S.R. William, Phys;Rev. E 58 p 6073 (1998)

[2] Struik L C E, *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials* (Amsterdam: Elsevier) 1978

[3] dans Cloitre M. Borrega R. monti F. Leibler L. C.R.

Physique 4 p 221 (2003) voir aussi M. Cloitre, R. Borrega, L. Leibler, Phys. Rev. Lett. 85 4820 (2000) ou encore Derec C., ajdari, A. Ducouret G. Lequeux, F. C.R. Ac. Sc. Paris IV p115 (2000)

[4] P. Sollich, F. Lequeux, P. Hébraud, M.E. Cates, Phys. Rev. Lett. 78 p 2020 (1997); P. Sollich, Phys. Rev. E 58 p 738 (1998).

[5] Nanzai Y, Miwa A, Cui SZ JSME INTERNATIONAL JOURNAL SERIES A 42 p 479 (1999)

[6] C. Derec A. Ajdari, F. Lequeux, Eur. Phys. J.E. 4 p 355 (2001)

[7] F. Casas, C. Alba-simionesco, H. Montes, F. Lequeux, en préparation

[8] Salmon JB, Becu L, Manneville S, et al.Eur. Jour. Phys. E 10 p 209 (2003)

Rhéologie des vases estuariennes. Application à la dynamique des sédiments fins dans l'estuaire aval de la Seine.

S. Lesourd¹, P. Lesueur², J.C. Brun-Cottan², J. Deloffre², N. Poupinet², J. Caillaud¹ et S. Philippe¹

¹*FRE 2816 ELICO -Université du Littoral Côte d'Opale - MREN - 32 avenue Foch - 62930 Wimereux* ²*UMR CNRS 6143 M2C - Université de Caen/Université de Rouen - 2-4 rue des Tilleuls, 14000 Caen*

Résumé : L'étude des propriétés rhéologiques des vases naturelles est abordée ici en vue d'une application à l'étude de la dynamique des sédiments fins en milieu estuarien. Les mécanismes sédimentaires dans l'embouchure de la Seine comprennent des phases de dépôts de vases molles issues des crues, leur consolidation rapide et, pour partie, leur érosion ultérieure par les vagues et les courants de marée. Les paramètres rhéologiques sont utilisés pour mettre en relation l'état physique du sédiment de surface avec la courantologie au voisinage du fond. Les mesures de résistance au cisaillement (Cu, τ_y) sont réalisées au scissomètre (sédiments très cohésifs) et au viscosimètre (sédiments fluides). La cohésion non drainée Cu varie de 0,3 à 5 kN.m⁻² (concentrations : 600 à 1200 g.l⁻¹); la rigidité initiale varie de 0,2 à 25 N.m⁻², avec des viscosités de 0,008 à 0,065 Pa.s (concentrations : 100 à 600 g.l⁻¹). Les valeurs de Cu et de τ_y varient en fonction (1) du site géographique, (2) de l'époque d'échantillonnage (forçage saisonnier) et (3) des caractéristiques physiques (granulométrie, *fabric*) et minéralogiques des sédiments. La consolidation sous poids propre est étudiée avec des colonnes de décantation, sur une vase molle et une crème de vase prélevées dans la zone du bouchon vaseux. Les formulations usuelles permettent de simuler correctement le tassement de cette vase au cours du temps. Il est montré (a) l'importance du tassement (jusqu'à 40 % de la hauteur initiale) et (b) sa rapidité (e.g. 3h40 mn /2 cm de hauteur initiale), ce qui rend le processus de tassement très significatif à l'échelle d'un cycle élémentaire de marée dans l'estuaire de la Seine. L'approche rhéologique permet de mieux comprendre les processus sédimentaires des vases et leur présence dans ce milieu de forte énergie hydrodynamique qu'est l'embouchure de la Seine.

Mots-clé : Rhéologie, vase, estuaires, dynamique sédimentaire

1. Introduction

Les études de la couverture sédimentaire de l'estuaire aval de la Seine ont montré un envasement significatif à occurrence saisonnière [1,2], ceci dans un milieu macrotidal soumis à la houle. Les mécanismes sédimentaires dans l'embouchure de la Seine comprennent des phases de dépôts de vases molles issues des crues, leur consolidation rapide et, pour partie, leur érosion ultérieure par les vagues et les courants de marée. La problématique de cette étude est de caractériser les propriétés mécaniques des sédiments fins de cette partie de l'estuaire, en mesurant la cohésion non drainée Cu (sédiments vaseux) et la rigidité initiale τ_v (sédiments fluides de type crème de vase, appelée localement vapie). La connaissance de leurs paramètres rhéologiques permet de mieux comprendre le fonctionnement des sédiments fins dans l'estuaire de la Seine.

2. Méthodologie

Les sédiments vaseux ont été échantillonnés au moyen d'un carottier-boîte de 0,1 m³, qui autorise le prélèvement simultané de deux carottes jumelées, l'une étant destinée à l'étude rhéologique, la seconde faisant l'objet d'une étude descriptive sédimentologique classique. Les vases fluides de type crème de vase ont été prélevées au moyen d'une bouteille horizontale autolestée. Afin de limiter les effets du remaniement et les modifications des sédiments (dessiccation, dégradation de la matière organique) liées au transport et au temps écoulé avant la mesure, les mesures ont été réalisées à bord des navires, en utilisant un appareillage susceptible d'être embarqué : un scissomètre de laboratoire Wykeham Farrance (WF-23500), aménagé pour obtenir des mesures directement dans une carotte et un viscosimètre à cylindre coaxiaux de type Fann (Type 35SR12). Les sites d'échantillonnage qui correspondent à des zones reconnues en envasement de l'embouchure [1,3,4], ont été suivis par différentes conditions saisonnières, afin d'appréhender la variabilité de la cohésion liée à celle de la couverture sédimentaire. Les échantillonnages furent antérieurs à la construction de l'extension portuaire dite "Port 2000".

3. Résultats

3.1 Caractéristiques sédimentologiques des vases de l'estuaire de la Seine

Les vases et la crème de vase de la zone d'étude sont caractérisées par un spectre granulométrique plurimodal avec une forte proportion de silts (60 à 70 %, 2-63 μ m), de sables surtout fins (15% en moyenne, >63 μ m) et environ 20 % d'argiles granulométriques (<2 μ m). Leur forte proportion en sables (jusque 40 %) et en silts est une originalité des vases de l'estuaire de la Seine. Le cortège minéralogique se compose d'illite (environ 30%), de kaolinite (environ 20%), de chlorite (environ 15 %) de chlorite gonflante (environ 20%) et de smectites (environ 15 %).

3.2 Cohésion non drainée

Pour une période d'échantillonnage donnée, il est observé une différenciation géographique des valeurs de cohésion (figure 1).

Dans la zone plus abritée de l'estuaire interne où l'envasement est plus ancien, la permanence de la sédimentation fine et l'épaisseur importante des dépôts correspondent de fortes valeurs de cohésion : 1-5 kN.m⁻



Figure 1. Valeurs des cohésions non drainées Cu (kN.m⁻²) des 5 cm superficiels dans l'embouchure de la Seine.

Dans l'estuaire externe, les valeurs mesurées évoluent de 0,3 à 0,5 kN.m⁻². Aux faibles profondeurs (3 à 5 m sous le zéro hydrographique), les cohésions restent faibles quelle que soit la saison. Les fonds y sont soumis à une agitation qui ne permet pas la permanence de la sédimentation ni la consolidation des dépôts fins, très fréquemment remaniés par les vagues et les courants de marée. C'est au-delà de l'isobathe -10 m, dans des profondeurs où l'action des houles diminue, que les cohésions sont nettement plus importantes (1,3-3 kN.m⁻²).

Une évolution saisonnière de la cohésion des sédiments est par ailleurs mise en évidence. Son occurrence est notamment liée au régime fluvial de la Seine. Les faibles valeurs de cohésion mesurées au printemps correspondent à des vases peu consolidées, résultant des apports des crues. Les vases prélevées en septembre ont des cohésions plus importantes, correspondant à des dépôts vaseux résiduels.

Ainsi les mesures réalisées après les crues caractérisent deux sortes de dépôts : (1) dans les zones à envasement persistant (chenal nord) des dépôts résiduels de crue à différents degrés de consolidation et (2) dans les zones d'envasement temporaire, des dépôts de vases molles issus du remaniement de dépôts de crue (SW Ratelets). Les valeurs mesurées en période d'étiage montrent les mêmes tendances: (1) dans les zones à envasement persistant (Chenal nord, Carosse), les cohésions sont relativement importantes et (2) dans les zones d'envasement temporaire (embouchure), les faibles cohésions caractérisent des dépôts remaniés par l'agitation, et localement par les dragages.

D'une manière générale, de crue à étiage, les valeurs de cohésion évoluent dans un rapport de l'ordre de 1 à 6. Les dépôts vaseux sont caractérisés par une consolidation relativement rapide : en un même site du chenal Nord, les cohésions mesurées croissent de 0,4 kN.m⁻² (mars) à 2,6 kN.m⁻² (juin), puis 4 kN.m⁻² (septembre).

3.3 Rigidité initiale

Le principe de l'étude est de collecter des échantillons de crèmes de vase "brutes", prélevées au cœur de l'estuaire et non dans les infrastructures portuaires. L'échantillonnage a été réalisé lors de différentes missions du programme Seine Aval, en zone subtidale (crèmes de vases associées au bouchon vaseux) et sur les zones intertidales et les berges.

Les données de rigidité initiale τ_y (N.m⁻²) permettent d'établir une carte présentant l'ordre de grandeur de τ_y en différentes zones de l'estuaire aval (figure 2). Cette carte est basée sur une vingtaine de points de mesures et utilise la carte de répartition des faciès sédimentaires [3,5] en extrapolant les zones fortement envasées aux zones susceptibles d'être soumises à la présence de la crème de vase (les contours sont donc marqués par des pointillés). Elaborée à partir d'échantillons de différentes missions, la rigueur de ce document reste relative du fait : (a) du nombre restreint de points, (b) des variations saisonnières de la sédimentation susceptibles de modifier la qualité et la quantité de crème de vase (épisode de débit très important consécutif à des périodes prolongées de faibles débits par exemple) et (c) des travaux portuaires dans la partie Nord de l'embouchure.



Figure 2 : Ordre de grandeur des valeurs de rigidité initiale τ_y (N.m⁻²) dans l'estuaire aval de la Seine

Les crèmes de vase du chenal de navigation sont caractérisées par des valeurs de rigidité de l'ordre de 5 N.m⁻². Ces valeurs évoluent de 10 N.m⁻² dans le chenal nord et à des valeurs de l'ordre de 20 N.m⁻² voire plus à la surface intertidale de la vasière nord. Cette évolution est en partie liée à l'atténuation de l'hydrodynamique dans le chenal Nord (vagues) permettant un dépôt et une consolidation partielle des dépôts de crème de vase. Les valeurs faibles de rigidité initiale observées au débouché du chenal (2,5 N.m⁻²) peuvent être liées au remaniement permanent des dépôts par les houles. Dans la partie Nord-Ouest de l'estuaire, les fortes valeurs sont probablement liées à la présence plus significative de sable dans les dépôts.

3.4 Etude du tassement

Le processus de tassement a été étudié en utilisant une série de cinq colonnes de décantation. Les courbes de tassement ont été exploitées en utilisant les méthodes graphiques et les formulations de Kynch [6], Sanchez & Grovel [7] et de Been [8]. Les essais ont été menés sur deux échantillons, l'un de 388 g.l⁻¹ de concentration, prélevé au coeur du bouchon vaseux et l'autre de 614 g.l⁻¹ de concentration, prélevé sur la vasière nord.

Le tableau 1 donne les valeurs de tassement mesurées et calculées pour chaque essai. Les vases de l'ordre de 600 kg.m⁻³ vont subir un tassement total de 23 %, tandis que les vases d'environ 380 kg.m⁻³ vont subir un tassement total d'environ 41 %. L'essentiel du processus de tassement se produit lors de la phase 2, particulièrement lorsque la concentration initiale est faible (Tassement 2). La phase 3 (Tassement 1) est caractérisée par un

tassement faible (7 %). Pour des concentrations moins importantes (Tassement 2), la variation de la hauteur en phase 3 reste significative, comparée à celle de la phase 2 (un tassement de 23 % de la hauteur initiale en phase 2 contre 12 % en moyenne en phase 3).

		Tassement moyen mesuré	Valeurs calculées
Tassement 1	Phase 2	17 %	15,8 %
$C = 614 \text{ kg m}^{-3}$	Phase 3	7 %	5,4 %
Ci or rig.in	Total	23 %	24,0 %
Tassement 2	Phase 2	33 %	35,3 %
$C_{\rm r} = 388 \rm kg m^{-3}$	Phase 3	12 %	9,7 %
$C_1 = 500 \text{ kg.m}$	Total	41 %	39,8 %

Tableau 1. Proportion de tassement pour les deux essais de tassement, mesuré dans les colonnes de décantation et calculé.

Le tableau 2 permet de comparer les temps de tassement des deux essais en utilisant une même hauteur initiale de 2 cm, hauteur de dépôt fréquemment mesuré sur les zones intertidales [9] en conditions de marées moyennes. Les temps de tassement sont plus longs pour les vases de moindre concentration, ceci étant lié au fait que les particules doivent s'organiser avant que l'eau ne soit expulsée par puits de drainage [10].

Concentr	ation initiale	614 kg.m ⁻³	388 kg.m ⁻³
Phase 2	Tassement	16 %	35,3 %
1 11000 -	Temps	4,06 h	6,43 h
Phase 3	Tassement	5,5 %	10,1 %
	Temps	13,48 h	15,99 h
Total	Tassement	20,5 %	42 %
	Temps	17,54 h	22,42 h

Tableau 2 : Valeur de tassement et temps de tassement pour un
dépôt initial de 2 cm.

La différence du temps et de l'amplitude des processus de tassement peut également être expliquée par les granulométries différentes des échantillons, les vases de la vasière Nord comportant une fraction grossière moindre que celle de la crème de vase associée au bouchon vaseux (12 % contre 22 % de particules supérieures à 50 μ m).

Il est ici mis en évidence (a) l'importance du tassement (jusqu'à 40 % de la hauteur initiale) et (b) la rapidité du phénomène (environ 4 à 6 heures pour 2 cm), ce qui le rend très significatif à l'échelle de la marée, notamment en estuaire de Seine où l'étale de pleine mer peut excéder 2 h (phénomène de double tenue du plein).

4. Discussion et conclusions

Les données rhéologiques (rigidité initiale et cohésion non drainée) associées aux études hydrologiques

suggèrent un mécanisme impliquant en crue un dépôt rapide de vases (sédiments alors peu cohésifs), suivi de leur remobilisation partielle et de leur redistribution en période d'étiage. La persistance des sédiments est en relation avec une augmentation de la cohésion.

Les mesures rhéologiques réalisées dans l'estuaire rarement caractérisé ont des valeurs intermédiaires entre la vase compacte, pratiquement stable dans l'estuaire, et la crème de vase. Dans un milieu aussi dynamique que l'estuaire de la Seine, la vase ne peut que soit se consolider rapidement, soit être fréquemment remobilisée et remise en suspension. Le comportement des vases sous l'action des courants de marée est étroitement lié à ses caractéristiques sédimentologiques. rhéologiques et Les spectres granulométriques, pour la crème de vase du chenal principal en particulier, avec une forte proportion de sable (fortes vitesses de chute), explique la faculté de la vase à consolider rapidement. Dès que l'énergie de l'écoulement est insuffisante pour la maintenir en mouvement, la vase fluide passe à l'état de vase molle.

Lors des périodes de fort débit fluvial, il est trouvé dans l'estuaire aval, au débouché immédiat du chenal de navigation, de fortes épaisseurs de vase fluide ou molle, déposées dans un temps très court et sur une surface limitée. Ce matériel provient en grande partie du chenal de navigation (crème de vase et MES associées au bouchon vaseux expulsé par l'onde de crue). Sa concentration est proche de 380 kg.m⁻³, sa rigidité initiale de l'ordre de 5 N.m⁻². Dans ce contexte, les grandes quantités de vase peuvent consolider rapidement [1,2]. Un dépôt avec une épaisseur initiale de 10 cm (valeur réaliste pour l'estuaire de la Seine) peut en 32 h passer à un dépôt de 6,5 cm. En conditions de mer calme et sur les hauts fonds relativement protégés de l'action des courants de marée, le dépôt atteindra une épaisseur théorique de 5,8 cm en 4,6 jours. Ces données ne tiennent pas compte d'une éventuelle érosion de la partie supérieure du dépôt (figure 3a).

Dans le cas d'apports particulaires faibles (figure 3b), un dépôt de 3 cm d'épaisseur subira un tassement de 0,8 cm en 7 h. Au bout de 35 h, l'épaisseur finale sera de 1,8 cm, là aussi sans compter l'érosion d'une partie du dépôt.

Les vases de l'ordre de 600 kg.m⁻³ se déposant sur une hauteur de 10 cm se tasseront d'une valeur de 8,4 cm en 20 h et de 7,9 cm au bout de 3,6 jours. Les mécanismes de tassement sont suffisamment rapides et significatifs (grande amplitude de tassement) pour expliquer la persistance de dépôts vaseux dans un milieu ouvert et aussi dynamique que l'embouchure de l'estuaire de la Seine. En période d'étiage, les dépôts résiduels de vase molle évoluent vers des vases compactes avec des valeurs de cohésion de l'ordre du kN.m⁻².



Figure 3 : Valeurs de tassement et évolution de la cohésion dans les processus de dépôt et consolidation des vases de l'embouchure de la Seine.

L'approche rhéologique permet de mieux comprendre les processus sédimentaires des sédiments vaseux naturels et d'apporter des arguments sur leur comportement dans un milieu de forte énergie hydrodynamique tel que l'embouchure de la Seine.

[1] Lesourd S., Lesueur P., Brun-Cottan J.-C., Garnaud S. Et Poupinet N. Seasonal variations of the superficial sediments in a macrotidal estuary : the Seine inlet, France. *Estuarine Coastal and Shelf Sciences*, *58(1)*, pp.3-16 (2003)

[2] Lesourd S. Processus d'envasement d'un estuaire macrotidal : zoom temporel du siècle à l'heure ; application à l'estuaire de la Seine. *Thèse, Université de Caen*, 280 pp (2000).

[3] Lesueur P., Lesourd S., Brun-Cottan J.C., Garnaud S., Poupinet N. Holocene filling and modern sediment of the Seine estuary (France). *Journal of Quaternary Science*, 18 (3-4), 339-349 (2003).

[4] Lesourd S., Lesueur P., Brun-Cottan J.C., Auffret J.P., Poupinet N., Laignel B. Morphosedimentary evolution of a macrotidal estuary subjected to human impact; the example of the Seine (France). *Estuaries*, 24(6b), pp. 940-949 (2001).

[5] Lesueur P., Lesourd S. *et coll*. Sables, chenaux, vasières...: dynamique des sédiments et évolution morphologique. *Ifremer eds.*, 39 pp. ISBN 2-84433-024-X (1999).

[6] Kynch G.F. A theory of sedimentation. *Faraday Society Transactions*, vol. 48 pp. 166-176 (1952).

[7] Sanchez M., Grovel A. Dynamique des matériaux cohésifs dans l'estuaire de la Loire. *Journal de la Recherche océanographique*, 19, 3/4, 196-201 (1994).

[8] Been K. Stress strain behaviour of a cohesive soil deposited under water. *Thesis, University of Oxford* (1980).

[9] Deloffre J., Lafite R., Lesueur P., Verney R., Lesourd S., Cuvilliez A., Taylor J. Interactions between intertidal mudflat and turbidity maximum in a macrotidal context. *Accepté à Marine Geology* (2006).

[10] Migniot C. Tassement et rhéologie des vases. *La Houille Blanche*, 1 : 11-29 ; 2:95-111 (1989).

Sédimentation et consolidation des sédiments cohésifs estuariens : influence des propriétés rhéologiques

J. Thiébot^(a), A. Besq^(a), X. Qi^(a), S. Guillou^(a) et J-C Brun-Cottan^(b)

(a) Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg – EA 2607 – Site universitaire, BP 78, 50130 Cherbourg Octeville, France

(b) Laboratoire de Morphodynamique Continentale et Côtière – UMR 6143 – Université de Caen – CNRS, 24 rue des Tilleuls, 14032 Caen Cedex, France

Résumé : Dans les estuaires, les sédiments cohésifs sont soumis à des périodes successives d'érosion, de dépôt, de sédimentation et de consolidation qui gouvernent la morphologie des vasières. La consolidation se traduit par l'apparition, au sein de la vase, d'une structure solide capable de supporter le poids des couches supérieures. Des échantillons de vase de la Rance de concentrations croissantes ont été analysés avec un rhéomètre rotationnel afin de déterminer la concentration marquant la transition entre la sédimentation et la consolidation caractérisée par un changement de comportement rhéologique. Parallèlement une étude paramétrique est réalisée avec un modèle numérique de sédimentation / consolidation. Les valeurs caractéristiques des concentrations de transition obtenues avec les deux approches sont du même ordre de grandeur.

Mots-clé : Rhéologie, Sédiments cohésifs, Sédimentation, Consolidation, Modélisation numérique

1. Introduction

Les estuaires sont des écosystèmes dans lesquels les sédiments sont principalement cohésifs. Lors de la phase de sédimentation/dépôt, ces derniers s'accumulent sur le fond et forment une suspension très turbide appelée crème de vase. Sous cette couche de vase, le lit cohésif possède la structure d'un sol saturé. L'évolution de la concentration à l'intérieur de la crème de vase et du lit cohésif (diminution de la teneur en eau) est gouvernée respectivement par la sédimentation et par la consolidation (cf. Figure 1). Pendant la phase de sédimentation, les agglomérats de flocs forment un réseau de faible densité avec une structure lâche. La sédimentation comporte deux étapes, la première concerne la formation des flocs et la chute libre de ces derniers sous l'effet de la gravité (chute à vitesse constante), la seconde concerne la chute entravée des flocs (ralentissement de la chute dû notamment à l'augmentation du nombre de collisions entre flocs). Pendant la consolidation, la structure formée par l'accumulation des flocs s'écrase sous l'effet de son poids l'eau interstitielle est expulsée propre. et un réarrangement des particules se produit aboutissant à un degré de structuration plus élevé caractérisé par la présence d'un squelette solide capable de supporter la charge engendrée par le poids des couches supérieures. Le dépôt peut alors être considéré comme un sol saturé.

La sédimentation et la consolidation sont classiquement étudiées à l'aide de colonnes de tassement. Elles permettent d'obtenir des courbes telles que celle qui est représentée sur la figure 2. On peut distinguer sur cette courbe les différentes étapes du tassement qui se succèdent et coexistent dans le temps et dans l'espace : chute à vitesse constante, chute entravée et consolidation.



Figure 1 : Différents types de mélange eau - sédiment présents dans les estuaires et processus associés

La prise en compte de ces phénomènes dans la modélisation de l'envasement des estuaires est nécessaire pour une description réaliste de l'évolution des dépôts de vase (topographie, nature des dépôts, capacité à être érodée, ...).

L'équation de Gibson (1) [2] est une référence pour décrire le phénomène de consolidation. Cette équation repose sur la description de l'écoulement de l'eau interstitielle (diminution de la teneur en eau et augmentation de la concentration) d'une part et sur l'augmentation de la rigidité du squelette solide d'autre part. Dans cette relation C est la concentration en sédiment, t le temps, z l'axe vertical, k la perméabilité, σ ' les contraintes effectives, ρ_s et ρ_w les masses volumiques du sédiment et de l'eau et g la gravité.

$$\frac{\partial C}{\partial t} - \frac{\rho_{s} - \rho_{w}}{\rho_{w} \cdot \rho_{s}} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(C^{2} \cdot k(C) \right) - \frac{1}{\rho_{w} \cdot g} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(C \cdot k(C) \cdot \frac{d\sigma'(C)}{dz} \right) = 0 \quad (1)$$

Dans la théorie de Gibson, les contraintes effectives (qui caractérisent la part de la contrainte totale supportée par le squelette solide) sont supposées ne dépendre que de la concentration. Been et Sills [3] et Pane et Schiffman [4] ont montré que le champ d'application de l'équation de Gibson s'étendait à la sédimentation en considérant que lors de cette phase, l'influence des contraintes effectives était négligeable. Il est alors possible de décrire l'ensemble du processus de sédimentation / consolidation en utilisant une définition différentiée des contraintes effectives. Les courbes $\sigma'(C)$ obtenues expérimentalement [5] montrent deux tendances d'évolution correspondant à des gammes de concentration distinctes. En dessous d'une concentration critique C_t , σ' faible et quasiment constante. reste Pour les concentrations supérieures à Ct, o' augmente fortement. Dans une étude précédente [1], nous avons choisi de décrire l'évolution des contraintes effectives à l'aide de l'équation (2) où A est une constante quelconque (on ne s'intéresse qu'à la dérivée de σ ' donc la contribution de σ' est bien nulle lorsque C < C_t), B et D sont des constantes qui peuvent être déterminées à partir d'une courbe de tassement telle que celle qui est donnée sur la Figure 2 [1].



Figure 2 : Courbe de tassement obtenue avec des vases de la Rance (initialement Hi = 50cm et Ci = 50g/l) [1]

Une transition brutale entre sédimentation et consolidation est observable dans les colonnes de tassement. Lorsque la chute entravée et la consolidation agissent simultanément (de t \approx 100 min à t \approx 1300 min sur la Figure 2), respectivement sur la partie supérieure et inférieure du dépôt, une interface se forme révélant une discontinuité dans le profil vertical de concentration au sein du dépôt. La transition entre sédimentation et consolidation correspond à une réorganisation de la structure de la vase qui entraîne un changement de

comportement rhéologique. Nous étudions ensuite le comportement rhéologique d'une vase, pour estimer la concentration Ct (caractéristique du passage de la sédimentation à la consolidation) de manière expérimentale. Dans une communication précédente [1]. nous avons présenté un modèle numérique basé sur la résolution de la relation (1) qui vise à décrire l'évolution de la concentration dans un dépôt vaseux. La Figure 3 représente des profils de concentration obtenus à différents instants de la simulation (sur le profil t = 500min, le saut de concentration caractéristique de la limite entre sédimentation et consolidation est visible). Nous étudions ici l'impact du choix de Ct, en relation avec le comportement rhéologique, à partir des résultats de simulations d'un essai en colonne.



Figure 3 : Profils de concentration à différents instants de la simulation d'un essai de sédimentation – consolidation (initialement Hi = 50cm et Ci = 50g/l) [1]

2. Etude rhéologique

Les essais dynamiques offrent la possibilité de caractériser le comportement viscoélastique d'un matériau lorsqu'il est soumis à des faibles déformations. Au cours des sollicitations, une part de l'énergie est mise en réserve sous forme d'énergie récupérable (on la caractérise avec le module élastique), et une autre part est dissipée (on la caractérise avec le module visqueux). La réponse élastique du squelette est directement liée à la densité des liaisons entre les particules de sédiment. Nous recherchons une corrélation entre le module élastique et les contraintes effectives et donc une éventuelle transition de comportement mécanique pour une valeur de concentration.

2.1 Protocole expérimental

Les essais dynamiques de type plan – plan ont été effectués avec un rhéomètre rotatif AR1000 (TA Instruments). Le plan supérieur est sablé et le plan inférieur a été recouvert d'un papier de verre de grade P500. La taille de l'entrefer est fixée à 1 mm. Nous avons limité au maximum les opérations sur la vase afin de la conserver dans un état le plus proche possible de son état in situ. Les échantillons de concentrations comprises entre 112 g/l et 372 g/l, ont été obtenus par dilution avec de l'eau de mer d'une vase prélevée, à marée basse, dans la partie amont de l'estuaire de la Rance (dans le piège à sédiment de Lyvet). La concentration de la vase prélevée in situ est de 457 g/l. Les échantillons ont été conservés à 4°C.

La réponse élastique du squelette de la vase est directement liée au nombre et à la densité des liaisons entre les grains mais également à la cinétique d'établissement de ces liaisons d'où la nécessité de définir un état de référence relatif. Ce dernier a été obtenu en plaçant, avant chaque essai, le mélange eau de mer – sédiment dans un homogénéisateur pendant 5 minutes à 11000 tr/min (Ultra-Turrax T25 muni d'un axe générateur 25G). Après mise en place de l'échantillon, on le précisaille à 100 s⁻¹ pendant 2 min avant de le laisser au repos 10 min.

Les mesures ont été effectuées à 10°C. Le balayage en contraintes a été réalisé avec une fréquence de 0,1 Hz. Les enregistrements commencent après deux périodes d'établissement.

2.2 Résultats des essais

Sur la Figure 4, on peut voir l'évolution du module d'élasticité et du module visqueux en fonction de la déformation.



Figure 4 : Evolution du module d'élasticité G' et du module visqueux G" en fonction de la déformation imposée

Trois régimes se distinguent. Pour les faibles déformations (Régime 1), les modules G' et G'' sont constants ; le module élastique est nettement supérieur au module visqueux ce qui révèle le caractère cohésif de la vase qui se comporte alors comme un solide élastique. C'est donc dans cette gamme de déformation que l'on peut caractériser au mieux le comportement du squelette de la vase. On notera dans la suite G'₀, la valeur de G' correspondant à la valeur du plateau. Pendant le régime 2, les deux modules chutent, le comportement de la vase devient non linéaire mais reste indépendant du temps. Le

régime 3, se caractérise par une réponse fortement non linéaire et dépendante du temps. Pendant ce régime, on assiste à la liquéfaction du matériau qui est atteinte plus ou moins rapidement selon le niveau de contrainte et le temps d'application. Le passage du régime 2 au régime 3 se produit lorsque la contrainte appliquée dépasse une valeur comprise entre 1,67 et 3 Pa pour l'échantillon considéré (C = 226 g/l). En effet, en appliquant des sollicitations avec des contraintes constantes, on peut voir, sur la Figure 5A, qu'une contrainte de 1,67 Pa induit une réponse indépendante du temps contrairement à celle de 3 Pa. Pour ce dernier cas, le module élastique diminue lentement pendant les cinq premières minutes puis chute brutalement (cf. Figure 5B). Cette même évolution en fonction de la déformation révèle l'existence d'un seuil de déformation proche de 0,1 à partir duquel on observe brusquement la liquéfaction totale de l'échantillon. Ce seuil de déformation se retrouve également sur la Figure 4 où les modules chutent brusquement à partir de cette valeur.



Figure 5 : Evolution temporelle des propriétés du matériau en fonction de la contrainte appliquée

L'évolution de G'_0 en fonction de la concentration est représentée sur la Figure 6.



Figure 6 : Evolution du module élastique en fonction de la concentration

Plus la concentration augmente. plus l'organisation structurelle présente au sein du dépôt se renforce. Deux tendances d'évolution se distinguent. Pour les concentrations inférieures à 210 g/l, le module élastique G'₀ évolue linéairement et reste à des valeurs faibles, la vase est alors constituée d'un réseau de faible qui présente une petite résistance densité aux sollicitations. Pour les concentrations élevées (C > 210 g/l), le module élastique croît rapidement avec la concentration, ce qui indique qu'une réorganisation du dépôt aboutissant à un renforcement de la structure tridimensionnelle se produit ; le squelette solide devient capable de supporter une charge telle que celle engendrée par le poids des couches supérieures. Ce qui se traduit par un développement des contraintes effectives.

3. Simulations de sédimentation - consolidation

Des simulations avec notre modèle numérique de sédimentation – consolidation en colonnes ont été réalisées avec le modèle décrit dans [1]. Le cas simulé correspond à l'évolution d'un dépôt de vase de la Rance d'une hauteur initiale de 50 cm et d'une concentration initiale de 50 g/l. Les paramètres des simulations sont les suivants [1]:

 $\begin{array}{ll} \rho_{s} = 2537 \ g/l & \rho_{w} = 1027 \ g/l \\ k(C) = 6,35.10^{-2} \ . \ C^{113,4} \\ \sigma' = A & si \ C < C_{t} \\ \sigma' = 8,06 \ . \ 10^{-6} \ . \ C^{3,1} & sinon \\ Où \ A \ est \ une \ constante \ quelconque. \end{array}$

La Figure 7 présente les courbes de tassement obtenues expérimentalement et numériquement avec différentes valeurs de C_t (au moyen de la relation σ '(C)) : 170, 180, 190, 200, 210 g/l.



Figure 7 : Résultats des simulations en fonction du choix de C_t (résultats numériques (trait continu) et expérimentaux (points))

Plus la valeur de C_t est élevée, plus la sédimentation est longue et plus la consolidation est retardée. Le choix de C_t a, par contre, une influence négligeable sur l'évolution de la hauteur du dépôt au

début de l'essai. Ceci est sans doute dû au fait que la consolidation ne concerne alors qu'une très fine couche du dépôt. La meilleure adéquation entre résultats numériques et résultats expérimentaux est obtenue pour une concentration de transition de 180 g/l.

4. Conclusion

Les essais dynamiques plan - plan menés avec un rhéomètre rotationnel ont permis de mettre en évidence un renforcement de l'organisation structurel de la vase lorsque la concentration de celle-ci augmente. Pour les concentrations basses, la structure présente une petite résistance aux sollicitations, le module élastique augmente linéairement avec la concentration. En revanche, pour les concentrations élevées, l'augmentation du module élastique avec la concentration s'accélère. La résistance aux sollicitations du squelette semble donc être gouvernée par l'augmentation de nombre grains et du nombre de liaisons (que l'on peut rattacher à la concentration) mais également par une réorganisation structurelle qui se produit à partir d'une concentration proche de 210 g/l. L'étude paramétrique réalisée avec le modèle numérique de sédimentation - consolidation conduit à une concentration de transition de $C_t = 180 \text{ g/l}$.

Les deux approches révèlent la présence d'une concentration de transition et aboutissent à un ordre de grandeur équivalent. Une différence sur la valeur de C_t entre les deux approches apparaît. Celle-ci peut être imputable à la méthode de préparation des échantillons (dilution). En effet, ceux-ci ne présentent pas exactement la même organisation structurelle que des dépôts formés par sédimentation - consolidation.

5. Remerciements

Nous tenons à remercier EDF GEH Ouest, l'ENGREF, l'IIBSN et le Comité Opérationnel des Elus et Usagers de la Rance pour leur soutien financier.

6. Références

[1] Thiébot, J., Guillou, S., Simulation of processes acting on water-sediment mixtures in estuaries, Annual conference on hydraulic Engineering, Dresden, 141-148 (2006).

[2] Gibson, R.E., The theory of one-dimensional consolidation of saturated clays. Géotechnique, 17, 261-273 (1967).

[3] Been, K., Sills, G.C. Self-weight consolidation of soft soils: an experimental and theoretical study, Géotechnique, 31, 4, 519-535 (1981).

[4] Pane, V., Schiffman, R.L. A note on sedimentation and consolidation, Géotechnique, 35, 1, 69-72 (1985).

[5] Masutti, F., (2001). Etude de la Sédimentation – Consolidation et de l'acquisition de la résistance d'un sol fin, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 225p.

Approche expérimentale par IRM et numérique par EF de la sédimentation et de la consolidation des vases

D. Pham Van Bang^{1,2}, F. Bertrand², G. Ovarlez²

¹: Centre d'Etudes Techniques Maritimes Et Fluviales (CETMEF), Equipe Commune de Recherche en Hydraulique Fluviale et Maritime EDF R&D - CETMEF, 6 quai Watier, Bat. K, 78401 Chatou Cedex ²: Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil (LMSGC, LCPC-ENPC-CNRS UMR 113), Institut Navier, Cité

Descartes, 2 Allée Képler, 77420 Champs sur Marne

Résumé : La sédimentation - consolidation de suspension, colloïdale ou non, est étudiée à partir des résultats issus d'un Spectromètre - Imageur par Résonance Magnétique (IRM). La théorie de Gibson est introduite avec une généralisation pour intégrer la rhéologie de la suspension. Ensuite, un modèle numérique aux Eléments Finis (EF) avec une discrétisation 'Lax-Wendroff' en temps est proposée : une technique de correction de flux (FCT) est employée pour la propagation de chocs. Enfin, les paramètres rhéologiques sont déterminés par comparaison entre les expériences et les prédictions.

Mots-clé : IRM, sédimentation, consolidation, Kynch, Gibson, éléments finis, Lax-Wendroff, FCT.

1. Introduction

La sédimentation-consolidation est importante à étudier pour de nombreuses applications (minières, chimiques, génie civil...) utilisant des suspensions, [1]-[2]. Si la sédimentation et la centrifugation sont utilisées pour la séparation gravitaire de phases dans beaucoup d'industries ([3]-[5]), la formation d'un dépôt reste problématique dans certaines : par exemple, en ingénierie fluviale et maritime, des millions de tonnes de sédiments sont à retirer chaque année pour assurer une profondeur navigable dans les chenaux ou une capacité en eau dans les barrages hydroélectriques.

Pour optimiser les coûts de ces opérations et/ou évaluer le transport des vases, il est nécessaire d'estimer les profils verticaux de concentration puisqu'il est largement admis une forte dépendance de leur rhéologie ([6], par exemple) vis à vis de la concentration. Le caractère thixotrope, révélé sur les rhéogrammes après différents temps de repos, reste néanmoins controversé en raison de la sédimentation observée : cette dernière se traduit généralement par une thixotropie apparente [7].

Les premières études (Clark en 1915, cf [3]) en sédimentation-consolidation ont été obtenues en suivant l'évolution temporelle de l'interface eau-sédiment (vases naturelles, boues et déchets industriels, [8]). L'évolution de cette interface (ou discontinuité en concentration) a été modélisée par une propagation d'onde cinématique dans la théorie de Kynch [9]. Cette approche ne permet pas de décrire le processus de consolidation observé sur les dépôts argileux et l'introduction de la théorie de la consolidation des sols de Terzaghi a permis à Gibson [10] de formuler une théorie unifiée de sédimentation-consolidation. Des expériences sur des vases naturelles

avec la mesure des profils verticaux de concentration (par des techniques aux rayons γ [11] ou X [12]) ont mis en évidence l'apport de cette dernière approche même si les paramètres du modèle pour une même suspension diffèrent selon les auteurs et les instruments. Néanmoins, d'autres techniques pour le phénomène de sédimentation (acoustique [13], IRM [14]) se sont déjà révélées pertinentes pour des suspensions non colloïdales.

Dans cette étude, nous présentons brièvement les matériaux et la technique IRM utilisés pour l'étude de la sédimentation-consolidation de suspension non colloïdale et colloïdale. Ensuite, la théorie de Gibson est présentée et une généralisation est proposée pour tenir compte d'une rhéologique dépendante de la concentration. Puis une méthode de calcul avec le traitement des fronts de concentration est présentée pour la simulation numérique des expériences. Enfin, la détermination des paramètres du modèle est effectuée.

2. Approche expérimentale et modélisation

2.1 Matériaux et méthodes

La sédimentation-consolidation de deux suspensions, l'une colloïdale et l'autre non colloïdale, est étudiée. La première est une suspension de kaolin (mélange polydisperse de particules aplaties de dimension maximale 0.4-2 μ m, d'épaisseur 0.06-0.4 μ m et de masse volumique 2.6 gcm⁻³) dans de l'eau. La seconde est une suspension modèle (billes sphériques mono-disperse en polystyrène de diamètre 0.29 ± 0.03 mm et de masse volumique 1.05 gcm⁻³) dans de l'huile de silicone Rhodorsil (viscosité 20 mPa.s et densité 0.95 gcm⁻³).


Figure 1: Principe de mesure du Proton IRM: a) Bruker 24/80 DBX ; b) récipient et volume imagé; c) séquence issue de la méthode de vélocimétrie dans une poutre ([15], [16]).

Les deux matériaux sont préparés dans un récipient cylindrique (D=50 mm; H=100 mm) pour une fraction volumique solide initial (ϕ_0) égale à 0.18 pour la kaolinite et 0.48 pour la suspension modèle. Un malaxage (20 minutes à 300 tr/min) assure une bonne homogénéité initiale des échantillons, puis le récipient est couvert avant d'être placé dans l'IRM (figure 1).

La séquence RMN utilisée est dite 'à double écho avec sélection de barreau' ([15]-[16]). Cette technique inclut, tout particulièrement, deux excitations RF pour sélectionner un volume (Figure 1b et 1c, section carrée de 20x20 mm pour la kaolinite et 25x25 mm pour la suspension modèle) et y restreindre les mesures. Le temps d'écho, T_E, est de 7 ms pour la kaolinite (6.9 ms la suspension modèle) : elle est répétée 8 (16) fois toutes les 5 s (3 s respectivement) pour obtenir un profil de concentration. Ainsi, un simple profil d'intensité, $I_{susp}(z)$, résulte d'une moyenne sur 40 s (48 s pour la suspension modèle) et donne une information sur la densité du fluide le long de la verticale. Enfin, une calibration à partir d'un profil de référence $I_{liq}(z)$, obtenu sur le fluide pur, permet une estimation de la fraction volumique solide à la profondeur z, Eq. (1):

$$\phi(z) = \frac{I_{\text{liq}}(z) - I_{\text{susp}}(z)}{I_{\text{liq}}(z)} \tag{1}$$

A titre d'exemple, la figure 2 présente les résultats (image et profils de concentration obtenus par la technique IRM) jusqu'au temps 19500 s pour la suspension de kaolin. L'évolution des profils est en accord avec les résultats [11]-[12], illustrant la sédimentation et la consolidation sur des vases naturelles. En termes de résolution temporelle et spatiale, la technique IRM est nettement supérieure aux méthodes γ et X puisqu'une acquisition d'un profil de concentration s'effectue en 40 s (moyenne sur 8 profils) et qu'un fin gradient de lecture est utilisé. Par conséquent, la technique IRM est particulièrement adaptée pour l'enregistrement et la capture de la propagation des fronts de concentration.



Figure 2: Sédimentation-consolidation par IRM (suspension de kaolin) à t=19500s : a) image (256x256 pixels) ; b) superposition des profils de concentration en utilisant Eq. (1).

2.2 Modélisation de la sédimentation - consolidation

L'équation de Gibson [10] est obtenue par une approche diphasique (équations de continuité et du mouvement pour les deux phases, solide et liquide) en régime stationnaire. Le principe de contrainte effective (σ ') de Terzaghi est injecté dans une loi de Darcy. Cette dernière joue le rôle d'interaction entre les deux phases. L'équation originale de Gibson, Eq.2, est écrite en coordonnée (ξ) lagrangienne (ou solide, définie comme le volume solide par unité d'aire entre le fond imperméable et le point analysé) et en indice des vides (e) :

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \left(\frac{\gamma_{s}}{\gamma_{f}} - 1\right) \frac{\partial}{\partial e} \left(\frac{K(e)}{1 + e}\right) \frac{\partial e}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{K(e)}{\gamma_{f}(1 + e)} \frac{d\sigma'}{de} \frac{\partial e}{\partial \xi}\right) = 0$$
(2)

où γ_s (γ_w) le poids volumique de la phase solide (fluide respectivement), K est le coefficient de perméabilité (en ms⁻¹). La transposition de cette équation en coordonnées eulériennes (z) et en fraction volumique solide (ϕ) est exprimée, Eq. (3) :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left[-K(\phi) \frac{\gamma_{s} - \gamma_{f}}{\gamma_{f}} \phi^{2} - \frac{K(\phi)\phi}{\gamma_{f}} \frac{d\sigma'}{d\phi} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right] = 0 \quad (3)$$

Deux lois constitutives sont finalement requises dans les Eq. (2) et (3) pour exprimer la perméabilité et la contrainte effective en fonction de l'indice des vides ou de la fraction volumique solide. Or les relations de type $\sigma'(e)$, ou $\sigma'(\phi)$, sont inaptes à décrire la phase de consolidation secondaire si bien que les effets du temps (fluage et/ou vieillissement) sont ignorés, [10]. D'autre part, une variété d'expressions, logarithme ou puissance, est proposée pour un même matériau, [12]. Enfin, la relation entre la vitesse de chute de la suspension et la perméabilité est inadaptée aux fortes dilutions [3].

Une généralisation comprenant les cas dilué et concentré est proposée en identifiant le terme de convection (pour la sédimentation) de Kynch à celui de Gibson [3] : 41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie

$$F_{Kynch}(\phi) = V(\phi)\phi = -K(\phi)\frac{\gamma_s - \gamma_f}{\gamma_f}\phi^2$$
(4)

L'identification, Eq. (4), permet, à partir des formules de Richardson-Zaki, de Michaels-Bolger ou [17], de déduire une formule pour la perméabilité du matériau.

2.3 Code 1D MEF-FCT

Le problème 1D aux conditions initiale et aux limites est écrit par les équations (5)-(8) :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left[V(\phi) \phi \right] - \frac{\partial}{\partial z} \left[D(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial z} \right] = 0$$
 (5)

$$\phi(z,0) = \phi_0 \quad \forall z \tag{6}$$

 $\left. \phi(z,t) \right|_{z=L} = 0 \quad \forall t \tag{7}$

$$\frac{\partial \phi(z,t)}{\partial z}\Big|_{z=0} = 0 \quad \forall t \tag{8}$$

Par application de la méthode aux éléments finis, [18], l'Eq. (9) est obtenue en considérant des éléments linéaires à deux nœuds.

$$[\mathbf{M}] \{ \Delta \phi^{n} \} = \{ \mathbf{R}^{n} \} = -\Delta t. ([\mathbf{C}] + [\mathbf{K}]) \{ \phi^{n} \}$$
(9)

La discrétisation temporelle de (9) est basée sur le schéma de 'Lax-Wendroff' (LW) d'ordre deux en temps. La positivité du schéma est assurée par une technique de capture de choc, [19], basée sur un algorithme FCT (Flux Corrected Transport) permettant d'obtenir, au voisinage d'un fort gradient (ou discontinuité) en ϕ , un bon compromis entre la solution sans oscillation (schéma upwind, d'ordre un) et la précision du schéma LW (d'ordre deux). Un coefficient α_i^n , déterminé par la procédure de limitation de flux de Zalesak, permet de corriger (point par point) le flux convectif à partir d'une moyenne pondérée de la solution sans oscillation (upwind) et de la solution (LW), Eq. (10) :

$$\phi_i^{n+1} = \phi_i^n + \left(1 - \alpha_i^n\right) \Delta \phi_i^{Ln} + \alpha_i^n \Delta \phi_i^{Hn}$$
(10)

où ϕ_i^n est la valeur de la concentration au nœud i et à l'instant t=n Δt , $\Delta \phi_i^{Hn}$ (ou $\Delta \phi_i^{Ln}$) la contribution de la solution d'ordre deux (LW) ou un (upwind), et α_i^n le coefficient de pondération variant entre 0 et 1.

3. Comparaisons expérience - simulation

3.1 Suspension de billes

La Figure 3 présente les résultats expérimentaux (lignes) et de simulation (pointillés) pour la suspension (non colloïdale) de billes. Le diagramme des caractéristiques met en évidence un régime de sédimentation sans consolidation : position constante de l'interface eausédiment après la rencontre des fronts de concentrations.



Figure 3: Comparaison expérience-simulation pour la sédimentation sans consolidation (suspension de bille) : code 1D FE-FCT, 61 nœuds, Δt =3s, moyenne sur 16 itérations.

En l'absence de consolidation, le terme de diffusion (Eq. 5) est tout d'abord retiré pour la simulation. Puis, la formule, Eq. (11), pour le flux de sédimentation ([17]) est utilisée avec une fonction de viscosité relative, Eq. (12) de Krieger-Dougherty.

$$V(\phi)\phi = U_{\text{stokes}} \frac{1-\phi}{\mu_{r}(\phi)}\phi$$
(10)

$$\mu_{\rm r}(\phi) = \frac{\mu(\phi)}{\mu_{\rm f}} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\rm max}}\right)^{-n} \tag{11}$$

Pour cette modélisation, seuls deux paramètres (ϕ_{max} , n) sont à déterminer. Or, les résultats expérimentaux indiquent que ϕ_{max} est égale à 0.6. Finalement, nous déterminons la valeur de l'exposant n (égal à 1) pour obtenir une simulation 1D FE-FCT en accord avec les vitesses expérimentales des ondes cinématiques, V_{up} (ou V_{down}) se propageant vers le haut (ou le bas resp.).

3.2 Suspension de kaolin

La Figure 4 présente les profils expérimentaux pour la suspension de kaolin : la concentration à z=0 est tout d'abord constante puis augmente lors de la consolidation.



Figure 4: Comparaison expérience-simulation pour la sédimentation suivie de consolidation (suspension de kaolin) : code 1D FE-FCT, 61 nœuds, Δt =5s, moyenne sur 8 itérations.

Lors de la première phase (concentration constante au fond du récipient), un régime de sédimentation sans consolidation est considéré par analogie au cas de la suspension de billes : on détermine, pour cette première phase, un couple de paramètres (ϕ_{max} , n) égal à (0.28, 2).

La seconde phase (augmentation de la concentration au fond du dépôt) correspond à un régime de consolidation. Ce régime est décrit par le terme de diffusion principalement puisque le flux de sédimentation, Eq. (10), devient négligeable pour des concentrations proches de ϕ_{max} . Au delà de cette valeur, le flux de sédimentation est nul et la contrainte effective se développe. Le paramètre ϕ_{max} (concentration critique, $\phi_c=0.2$, dans [4]) témoigne ainsi de l'existence d'un seuil en concentration à partir duquel une structure est formée et la contrainte effective devient non nulle. La seconde phase est simulée (encas de la Fig. 4) à partir de l'Eq. (11) :

$$D(\phi)\frac{\partial\phi}{\partial z} = \frac{K\phi}{\gamma_{w}}\frac{\partial\sigma'}{\partial z} = U_{stokes}(1-\phi)\phi\left(1-\frac{\phi}{\phi_{MAX}}\right)^{N} \quad (11)$$

Cette dernière est utilisée pour ϕ supérieur à 0.28 : une bonne correspondance simulation-expérience sur la Figure 4 est obtenue pour un couple de paramètre (ϕ_{MAX} ; N) égale à (0.65 ; 5).

4. Conclusion

Un prototype IRM vertical est utilisé pour l'étude expérimentale de la sédimentation - consolidation de suspension de billes et de kaolin. L'utilisation de l'IRM se révèle pertinente pour l'enregistrement de la propagation des ondes cinématiques.

Les résultats montrent que le phénomène de consolidation est négligeable (régime de Kynch) pour la suspension de billes et important à considérer pour la suspension de kaolin.

Des simulations par la Méthode aux Eléments Finis sont proposées en se donnant des formules semi-empiriques pour les flux convectif et diffusif. Une discrétisation en temps de Lax Wendroff est utilisée en raison de sa précision (aucune diffusion numérique) et une technique de capture de choc par la technique FCT est introduite pour garantir la monotonie de la solution au voisinage des forts gradients.

Des développements expérimentaux et théoriques sont en cours pour étudier le phénomène sur une vase portuaire et prendre en compte les effets du temps (fluage et vieillissement).

4. Références bibliographiques

[1] Blanc R., Guyon E. La physique de la sédimentation, *La Recherche*, 234 (22), 866-873 (1991).

[2] Josserand L. *Ressuage des bétons hydrauliques*, Thèse de doctorat, ENPC, France (2002).

[3] Bürger R., Wendland W.L., Sedimentation and suspension flows: Historical perspective and some recent developments, *J. Eng.*. *Math.*, 41, 101-116 (2001).

[4] Berres S., Bürger R. On gravity and centrifugal settling of polydisperse suspensions forming compressible sediments, *Int. J. of Solids and Structures*, 40, 4965-4987 (2003).

[5] De Gruttola S., Boomsma K., Poulikakos D., Ventikos Y., Computational Simulation of the Blood Separation Process, *ArtificialOrgans*, 29(8), 665-674(2005).

[6] Pham Van Bang D., Ovarlez G., Bertrand F. Effets de la densité et de la structuration sur les caractéristiques rhéologiques de la vase, *La Houille Blanche*, (2005, soumis).

[7] Coussot P. *Rheometry of Pastes, Suspensions, and Granular Materials. Applications in Industry and Environment,* 143-144, Ed. Wiley Sciences (2005).

[8] Migniot C. Tassement et rhéologie des vases I, *La Houille Blanche*, 1, 11-29 (1989).

[9] Kynch G.J. A theory of sedimentation, Trans. Faraday Soc. 48, 166-176 (1952).

[10] Gibson R.E., Schiffman R.L., Cargill K.W. The theory of one-dimensional consolidation of saturated clays II : finite non linear consolidation of thick homogeneous layers", *Can. Geotech. J.*, 18, 280-293 (1981).

[11] Toorman E.A. Sedimentation and self-weight consolidation : general unifying theory, *Géotechnique*, 46(1), 103-113 (1996).

[12] Bartholomeeusen G., Sills G.C., Znidarcic D., Van Kesteren W., Merckelbach L.M., Pyke R., Carrier W.D., Lin H., Penumadu D., Winterwerp H., Masala S., Chan D., Sidere : numerical prediction of large-strain consolidation, *Géotechnique*, 52(9), 639-648 (2002).

[13] Bacri J.C, Frénois C., Hoyos., Perzynski R., Rakotomala N., Salin D. Acoustic study of suspension sedimentation. *Europhys. Lett.*, 2(2), 123-128 (1986).

[14] Bobroff S., Phillips R.J. Nuclear magnetic resonance imaging investigation of sedimentation of concentrated suspensions in non-Newtonian fluids, J. Rheol. 42(6), 1419-1436 (1998).

[15] Raynaud J.S., Moucheront P., Baudez J.C., Bertrand F., Guilbaud J.P. and Coussot P., Direct determination by NMR of the thixotropic and yielding behavior of suspensions, *J. Rheol.*, 46(3), 709-732 (2002).

[16] Rodts S., Bertrand F., Jarny S., Poullain P., Moucheront P., Développements récents dans l'application de l'IRM à la rhéologie et à la mécanique des fluides, *C.R. Chimie* 7, 275-282 (2004).

[17] Acrivos A., Mauri R., Fan X., Shear induced resuspension in a couette device, *Int. J. Multiphase Flow*, 19(5), 797-802 (1993).

[18] Dhatt G., Touzot G., Lefrançois F. *Méthode des éléments finis*, 601p, Ed. Hermès (2005).

[19] Georghiou G.E., Morrow R., Metaxas A.C. A twodimensional, finite-element, flux-corrected transport algorithm for the solution of gas discharge problems, *J. Phys. D :Appl. Phys.* 33, 2453-2466 (2000).

Etude des propriétés rhéologiques de dépôts de sédiments cohésifs d'un milieu estuarien

A. Besq, X. Qi, S. Guillou et R. Makhloufi

Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg – EA 2607 – Site Universitaire, BP 78, 50130 Cherbourg-Octeville

Résumé : Nous étudions le comportement de dépôts fabriqués par sédimentation-consolidation accélérée (centrifugation) à partir d'une suspension de sédiments cohésifs naturels. La caractérisation repose sur des mesures de concentration et sur des essais dynamiques conduits avec deux types rhéomètres qui se distinguent par la nature de la sollicitation, l'une de compression, l'autre de cisaillement. Pour tous les échantillons, on retrouve les régimes de comportement identifiés antérieurement dans le cas de suspensions du même sédiment. Un écart systématique est constaté entre les réponses obtenues avec les deux instruments.

Mots-clé : sédiments cohésifs, viscoélasticité, compression, cisaillement.

1. Introduction

Les zones littorales, et particulièrement les zones estuariennes et portuaires, sont sujettes à une accumulation de matériaux cohésifs (vases) plus ou moins mobiles. La dynamique de ces " bancs " dépend de phénomènes comme la floculation, le dépôt, la consolidation et enfin l'érosion. La concentration est le paramètre prépondérant pour suivre l'évolution du fond vaseux. Les sollicitations auxquelles sont soumis le fond vaseux sont, dans la plupart des cas, réduites au cisaillement du fait des courants. Mais dans certaines zones, où la houle a un fort impact, elles ont des composantes en cisaillement et en compression, qui de surcroît sont harmoniques. La structure de la vase réagit à cette sollicitation induisant un comportement rhéologique variable dans le temps [1] pouvant même amortir l'onde de surface qui en est responsable [2]. La réalisation d'essai rhéologique en cisaillement et en compression peut apporter à la connaissance de ce phénomène [3, 4].

Dans ce travail, nous étudions les propriétés rhéologiques linéaires, sous cisaillement et en compression, de différents dépôts d'une vase d'estuaire.

2. Matériau et mise en œuvre

2.1 Caractéristiques de la vase

Le prélèvement de vase naturelle s'est effectué à marée basse dans la partie amont de l'estuaire de la Rance dans le piège à sédiment du Lyvet. La concentration du prélèvement est de 457 g/l. Des suspensions à 200 g/l ont par la suite été préparées par dilution de la vase prélevée avec de l'eau de mer, puis conservés à 4°C pendant la durée des expériences.

L'analyse granulométrique indique que la vase contient essentiellement des particules supérieures à $1\mu m$ distribuées en deux classes l'une de diamètre moyen $9\mu m$ et l'autre de 35 μm . Les particules de diamètre inférieur à 0,6 μm représentent 7% du poids total de l'échantillon.

La masse volumique du sédiment sec mesurée à l'aide d'un pycnomètre Accupyc 1330 (Micromeritics) est de $2593\pm40 \text{ kg/m}^3$.

2.2 Préparation des dépôts

Les dépôts vaseux sont obtenus à partir d'un volume de suspension à 200 g/l préalablement homogénéisé (11000 tr/min pendant 5 min) subissant une phase de sédimentation-consolidation accélérée par centrifugation. En faisant varier la durée Δt et/ou la vitesse N de centrifugation, on obtient un culot de tassement plus ou moins concentré. Pour cette étude, des vitesses de 700 et 1030 tr/min ainsi que des durées de 2, 5 et 10 min sont appliquées. Les phases d'accélération et de décélération sont gérées manuellement et n'excèdent pas 20 s.

Le dépôt se forme sur un support en PVC rigide (42 mm de diamètre et 1,2 mm d'épaisseur) recouvert de papier de verre de grade P500. On peut ainsi découper au fil l'échantillon pour ne conserver qu'une épaisseur de 1 mm de matière solidaire du support rugueux.

3. Analyse des dépôts

3.1 Concentration

La concentration moyenne de chaque dépôt est déterminée en utilisant la matière recueillie après la caractérisation rhéométrique. On utilise les valeurs de pesée avant et après séchage à l'étuve à 105°C de l'échantillon.

3.2 Rhéométrie

Pour chaque dépôt, on enregistre la réponse viscoélastique à partir d'un balayage en contrainte oscillatoire de fréquence fixe. La température des essais est de 10°C.

Les mesures en mode rotationnel sont faites à l'aide d'un rhéomètre conventionnel à contrainte imposée AR1000 (TA Instruments) avec une géométrie plan-plan sablée de 40 mm de diamètre. Le support vierge est utilisé avant l'étape de centrifugation pour définir le plan de référence du rhéomètre. L'ensemble support-dépôt est ensuite placé dans l'entrefer de la géométrie et immobilisé avec de la colle. La valeur de l'entrefer imposée est de 1 mm. Après mise en place, un temps de repos de 10 min est imposé. Ce temps est suffisant pour que l'évolution temporelle du module élastique mesuré pour des déformations de faible amplitude soit caractérisée par un faible taux d'accroissement.

Les mesures en mode compressionnel sont réalisées avec le rhéomètre prototype CP20 (TA Instruments). Cet appareil fonctionne en contrainte imposée et utilise seulement la géométrie plan-plan. Le diamètre retenu est le même que précédemment et la surface a été recouverte de papier de verre. La méthodologie de mise en place de l'échantillon est la même que celle donnée pour le rhéomètre AR1000.

Le rapport rayon/entrefer de la géométrie est suffisamment grand pour supposer que le champ de déformation est dominé plus par une composante de cisaillement que de compression. Les relations permettant la détermination des modules élastiques et visqueux, et de la déformation sont précisées dans l'article de Walberer et al. [6].

4. Résultats

On compare tout d'abord la réponse enregistrée par chacun des instruments pour la suspension à 200 g/l (figure 1). Les essais sont conduits dans un premier temps avec une fréquence de 0,1 Hz.

Avec le rhéomètre AR1000, l'évolution des modules élastiques et visqueux présente trois régimes de comportement [5]. Pour les faibles déformations (ici 5.10^{-3}) la réponse est linéaire (régime 1), les modules sont presque constants (phénomène de plateau). Ce régime se caractérise également par une faible dépendance avec la fréquence comme le montre la figure 2. Ensuite, le comportement devient légèrement non linéaire mais reste indépendant du temps (régime 2). Pour des déformations supérieures à 3.10^{-2} environ, le comportement devient fortement dépendant du temps (régime 3) : un processus

de déstructuration s'opère progressivement et conduit à la « liquéfaction » du matériau (chute brutale du module élastique) dès lors que l'on dépasse un seuil de déformation voisin ici de 0,1. Cette description est assez proche de celle proposée par Aubry et al. [3] pour des vases d'estuaires.



Fig. 1 : Evolution des modules élastique (a) et visqueux (b) en fonction de la déformation enregistrée pour la suspension à 200 g/l avec le rhéomètre compressionnel CP20 et le rhéomètre rotationnel AR1000.



Fig. 2 : Modules élastique et visqueux en fonction de la fréquence (suspension à 200g/l) pour une amplitude de contrainte de 0,5 Pa.

L'évolution obtenue en utilisant le même protocole avec le rhéomètre CP20 fait apparaître qualitativement un comportement assez semblable. Toutefois, l'évolution audelà du seuil de déformation, qui semble être du même ordre de grandeur, se caractérise par une chute importante des valeurs de G' et G'' beaucoup plus progressive. Cela suggère que l'endommagement de la structure ne propage pas de la même manière. Le point principal de discordance entre les deux instruments concerne les valeurs des modules dans le régime linéaire qui sont beaucoup plus faibles pour l'essai réalisé avec le rhéomètre CP20. Un tel écart est relativement surprenant car on a affaire à un matériau qui ne présente pas *a priori* d'orientation privilégiée susceptible d'induire une réponse mécanique différente selon le sens de la sollicitation. Pour ces deux instruments, des réponses très voisines ont été enregistrées pour des systèmes de PDMS chargés avec des billes de verre [6] alors que des écarts de ce type ont été rapportés par [7] dans le cadre d'une étude sur des fromages frais. Ces derniers auteurs expliquent ceci par la présence d'un phénomène de microsynérèse. L'apparition de ce genre d'hétérogénéité induite par la sollicitation est un phénomène qui a déjà été observé lors de l'écrasement de différentes pâtes [8].



Fig. 3 : Evolution des modules élastique en fonction de la déformation enregistrée à une fréquence de 0,1 Hz pour les différents dépôts avec le rhéomètre rotationnel AR1000 (a) et le rhéomètre compressionnel CP20 (b).

Des essais complémentaires conduits avec le CP20 à une fréquence de 10 Hz montrent que l'on obtient des valeurs du module visqueux augmentées globalement de la même quantité (figure 1). On obtient des valeurs voisines de celles obtenues avec le rhéomètre AR1000 seulement pour les faibles déformations. En ce qui concerne le module élastique, seul le comportement en deçà du seuil de déformation de 0,1 est affecté. Les valeurs augmentent mais restent néanmoins inférieures à celles enregistrées avec le rhéomètre AR1000.

Il faut préciser enfin que l'influence de la fréquence sur les essais réalisés avec le CP20 s'estompe, et devient même négligeable lorsque l'on augmente la concentration de l'échantillon.

La figure 3 présente l'évolution du module élastique obtenue pour les différents dépôts avec chaque instrument. Celle relative au module visqueux est similaire avec toutefois des valeurs plus faibles, elle n'est donc pas représentée par soucis de clarté. On précise pour chaque dépôt, les conditions opératoires de centrifugation et la valeur de la concentration moyenne. Il est à noter que le procédé de centrifugation-découpage permet d'obtenir des échantillons de même concentration, en moyenne, à 8% près.

Le premier constat que l'on peut faire concerne les trois régimes qui semblent également être une caractéristique du comportement des dépôts. On fait alors le choix d'analyser la valeur du plateau G'₀ et G''₀ observées pour respectivement pour les modules élastique et visqueux dans le domaine linéaire (régime 1). Les valeurs relevées sont reportées sur la figure 4.

On voit aussi que le seuil de déformation est peu sensible à la concentration et qu'il reste voisin de 0,1 quelque soit le rhéomètre considéré. Cette observation a déjà été soulignée par Aubry et al. [3]. Elle reste cependant étonnante car l'apport de matière doit réduire la mobilité des constituants les uns par rapport aux autres et donc influer sur la limite de déformabilité de la microstructure. On peut supposer que l'on est confronté à des valeurs de déformation apparente liée à une déstructuration localisée dans une tranche de matière de faible épaisseur. Des expériences complémentaires avec des géométries striées ou dentées doivent donc être menées.

La différence de comportement selon le type du rhéomètre utilisé concerne à la fois l'ordre de grandeur des valeurs des modules élastique et visqueux qui est systématiquement plus faible pour les mesures avec le CP20, et la diminution des valeurs de ce mêmes modules pour le régime 3 qui est plus graduelle.

A mesure que la concentration croît, les valeurs de G' (et également de G'') augmentent uniformément et ce de manière plus importante dans le cas des mesures avec le rhéomètre CP20 (figures 3 et 4).

En outre, avec ce rhéomètre, on constate un comportement particulier pour le dépôt obtenu après centrifugation à 1030 tr/min pendant 2min. La réponse enregistrée pour le régime 1, et aussi vraisemblablement pour le régime 2, est très proche de celle observée avec le dépôt moins concentré obtenu avec des conditions opératoires différentes de centrifugation (N=700 tr/min et $\Delta t=10$ min). Pour le régime 3, on voit que ces deux échantillons ne présentent pas la même dépendance temporelle liée à l'évolution de la microstructure jusqu'à ce que le seuil de déformation soit atteint.



Fig. 4 : Modules élastiques et visqueux du domaine linéaire (relevé sur la figure 3) en fonction de la concentration du dépôt.

Cet aspect peut s'expliquer en terme d'espèces constitutives du dépôt (spectre granulométrique et nature). La taille inférieure des particules sphériques de rayon r susceptibles de précipitées dans le culot de centrifugation est donnée par une équation du type [9] :

$$r^2 . N^2 . \Delta t = cste \tag{1}$$

où la constante prend en compte les dimensions géométriques de la centrifugeuse, la masse volumique du fluide suspendant ainsi que celle des particules.

Les dépôts réalisés avec une même vitesse de rotation font intervenir des particules de taille décroissante (ou plus légères) à mesure que la durée de centrifugation augmente. Cela se traduit par une augmentation régulière des valeurs de G'₀ et G''₀ pour les dépôts obtenus avec la vitesse de rotation de 700 tr/min

Une classe granulométrique donnée sera mobilisée d'autant plus rapidement que la vitesse de rotation est élevée. Pour la centrifugation à 1030 tr/min, on doit vraisemblablement être en présence d'espèces plus grosses (d'après (1), 1,5 fois plus grandes que celle relative à la centrifugation à 700 tr/min pendant 10 min) ou plus lourdes. Le dépôt peut alors être plus dense sans pour autant développer une forte élasticité.

Pour vérifier cette hypothèse, il est nécessaire de mener une analyse granulométrie des dépôts et de la coupler à des essais de DRX.

5. Conclusion

Cette étude a montrée que les dépôts consolidés de vase naturelle présentent un comportement analogue à ceux des suspensions de même concentration caractérisé par trois régimes selon le niveau de déformation engendré. Au-delà d'une valeur seuil unique, on assiste à la « liquéfaction » du matériau. Ce caractère d'unicité doit être validé à partir d'essais exploitant des géométries avec différents niveaux de rugosité.

Les propriétés mécaniques des dépôts obtenus par sédimentation-consolidation accélérée (centrifugation) sont intimement liées aux conditions opératoires. Seule une sédimentation-consolidation en colonne sous gravité peut fournir des échantillons représentatifs des fonds marins.

Les deux rhéomètres utilisés donne des réponses qualitativement identiques, mais avec des écarts systématiques. Il reste à savoir si ces derniers sont réellement liés aux propriétés du matériau. Des essais complémentaires doivent être entrepris avec différents matériaux modèles.

Références

[1] Mehta, A.J., Williams, D.J.A., Wiliams, P.R., Feng, J. Tracking dybamic changes in mud bed due to waves. *Journal of Hydraulic Engineering*, 121 (6), 504-506 (1995).

[2] Chevalier, C., Joelson, M. Amortissement d'une houle au dessus d'une couche de vase. *Actes 17ème Congrès Français de Mécanique*, (2005).

[3] Aubry, T., Razafinimaro, T., Jacinto, R.S., Bassoulet, P. Rheological properties of a natural estuarine mud. *Applied Rheology*, 13 (3), 142-149 (2003).

[4] Babatope, B., Williams, P.R., Williams, D.J.A. In situ rheometry of cohesive sediments under water wave pressure, *Continental Shelf Research*, 26, 488-498 (2006).

[5] Thiébot, J., Besq, A., Qi, X., Guillou, S., Brun-Cottan, J.C. Sédimentation et Consolidation des sédiments cohésifs estuariens : Influence des propriétés rhéologiques. *Actes 41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie*, (2006)

[6] Walberer, J.A., McHugh, A., The linear viscoelastic behaviour of highly filled polydimethylsiloxane measured in shear and compression, *Journal of Rheology*, 45(1), 187-201 (2001).

[7] Fenoul, F., Le Denmat, M., Cuvelier, G., Michon, C. Caractérisation rhéologique des fromages frais, *Actes 40ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie*, (2005).

[8] Chaouche, M., Chaari, F., Racineux, G., Poitou, A., Comportement de fluides pâteux en écoulement d'écrasement, *Rhéologie*, 3, 46-52 (2003).

[9] Chamayou, H., Legros, J.-P. Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol, *Presses Universitaires de France*, 1989.

Modèle de thixotropie appliqué à une suspension naturelle d'argiles

I. Hénaut, M-H Le et J-F. Nauroy

Institut Français du Pétrole

Résumé : En raison de la demande croissante en énergie, les compagnies pétrolières s'intéressent de plus en plus à la production par ultra grands fonds. Les exploitants se trouvent alors confrontés à la nature singulière des sols marins rencontrés à de telles profondeurs. Ces matériaux présentent une teneur élevée en eau surtout dans les premiers mètres et une granulométrie les classant dans le domaine des sols argilo-silteux. Ils peuvent être considérés comme une suspension naturelle d'argiles avec toutes les caractéristiques incombant aux suspensions colloïdales : seuil de contrainte, caractère rhéofluidifiant et thixotropie. Afin de prendre en compte ces caractéristiques, le modèle de Houska a été utilisé pour décrire le comportement de ces sols. Le modèle de Houska consiste à intégrer au modèle de Herschel-Bulkley un paramètre de structure régi par les cinétiques de déstructuration et de restructuration du produit. Les aspects de déstructuration et de restructuration du matériau sont, en effet, importants à identifier notamment pour connaître l'évolution du sol lors de la mise en place d'un ouvrage (système d'ancrage, pipeline etc.) et de sa durée de vie. Une méthode basée sur des essais oscillatoires a permis de déterminer les paramètres du modèle pour un sol provenant du Golfe de Guinée.

Mots-clé : Rhéologie, thixotropie, argiles, sols marins, modèles

1. Introduction

Pour répondre à la demande croissante en énergie, les compagnies pétrolières sont amenées à exploiter des réserves d'hydrocarbures offshore situées par des profondeurs d'eau sans cesse croissantes dans le Golfe du Mexique et dans le Golfe de Guinée pour ne citer que deux zones d'intenses activités. Les sédiments marins rencontrés par grande profondeur présentent des caractéristiques particulières différentes des sédiments rencontrés sur le plateau continental et l'ingénierie des ancrages et des fondations de structures dans ces sols soulève de multiples interrogations. Le succès des projets repose en partie sur les progrès en géotechnique. Plusieurs mesures mécaniques en laboratoire permettent ainsi d'identifier le comportement de ces sols : essais triaxiaux, essais oedométriques, essais scissomètriques, etc. Le paramètre mécanique principal qui en est déduit est la résistance au cisaillement. Les sols concernés sont le plus souvent des matériaux fins (argiles silteuses) et renferment beaucoup d'eau. Ces spécificités les classent dans la catégorie des sols meubles sensibles au remaniement. Deux types de résistance au cisaillement sont alors à prendre en compte : celle du matériau intact et celle du matériau remanié. La détermination de ces valeurs est particulièrement difficile en raison de la sensibilité des sols mous et en raison de l'utilisation des outils de mécanique des sols en limite de leur résolution. Une première approche rhéologique avait alors été entreprise afin de contribuer à une meilleure identification du comportement des sols mous. Des essais de fluage, des

essais en continu et des mesures oscillatoires avaient ainsi permis de déterminer des valeurs cohérentes de seuil d'écoulement [1]. Les travaux présentés ici ont porté sur le caractère thixotrope des sols mous avec comme but final la modélisation des interactions sols-ouvrages lors des opérations d'installation et pendant le repos qui suit.

2. Thixotropie : quelques considérations générales

La thixotropie désigne l'évolution au cours du temps d'un matériau qui se déstructure sous l'effet d'un cisaillement et qui se restructure plus ou moins complètement une fois remis au repos. Ce phénomène est couramment observé pour beaucoup de substances (peintures, détergents, suspensions minérales, cosmétiques etc.). Barnes [2] en a récemment répertorié de nombreux exemples et a également montré la diversité des tests rhéologiques mettant en évidence les propriétés de thixotropie. Elle recouvre des boucles d'hystérésis obtenues par balayages successifs en montée et en descente de contraintes, le suivi avec le temps de la viscosité d'un échantillon soumis à un taux de cisaillement constant ou encore des essais transitoires par application en échelon croissant ou décroissant d'une vitesse de cisaillement. Il souligne en outre les difficultés expérimentales rencontrées en raison de la complexité du phénomène et de l'inertie mécanique des appareils.

La modélisation mathématique du caractère thixotrope a donné lieu aussi à de nombreuses études. Mujumdar *et al.* [3] les classe en 3 catégories :

- l'approche phénoménologique très utile mais éloignée de toute théorie,

- l'approche microstructurelle directe où la déstructuration est mesurée par exemple avec le suivi du nombre de liaisons entre les particules,

- et l'approche microstructurelle indirecte où la structure est décrite par un paramètre scalaire obéissant à une loi cinétique.

Le modèle que nous avons tenté d'appliquer aux sols marins provenant des grandes profondeurs appartient à cette dernière catégorie. Il s'agit du modèle de Houska [4] décrit ci-dessous.

3. Modèle de Houska

3.1 Présentation

Comme de nombreux modèles mathématiques de thixotropie, le modèle de Houska associe une loi rhéologique (Herschel-Bulkley) et une équation cinétique en faisant intervenir un paramètre de structure λ . La valeur de ce paramètre varie entre 0 et 1 suivant que le matériau est respectivement entièrement déstructuré ou intact. Le modèle de Houska s'écrit :

$$\tau = \left(\tau_{y0} + \lambda \tau_{y1}\right) + \left(k + \lambda \Delta k\right) \dot{\gamma}^n \tag{1}$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = a(1-\lambda) - b\dot{\gamma}^m\lambda \tag{2}$$

 τ_{v0} : partie permanente du seuil d'écoulement,

 τ_{v1} : partie thixotrope du seuil d'écoulement,

k : consistance du matériau,

 Δk : partie thixotrope de la consistance du matériau,

- n : indice de pseudoplasticité,
- a : paramètre de restructuration,
- b : paramètre de déstructuration,
- m : coefficient de déstructuration.

3.2 Détermination des paramètres du modèle

Pour déterminer les paramètres rhéologiques du modèle de Houska (τ_{y0} , τ_{y1} , k, Δk et n), nous avons utilisé la démarche expérimentale proposée par Cawkwell et Charles [5] qui met en œuvre des essais classiques d'écoulement sur rhéomètre. Nous l'avons appliquée à un échantillon provenant d'une carotte prélevée dans le Golfe de Guinée à 1.4 m de profondeur sous le fond de la mer (profondeur d'eau 1400 m), présentant une teneur en eau de 160% et une résistance au cisaillement de 8000 Pa mesurée au scissomètre de laboratoire. Les essais sont menés à 5°C correspondant à la température en place. La première étape consiste à appliquer une montée en contraintes à un échantillon au préalable entièrement déstructuré par malaxage manuel ($\lambda = 0$). L'équation (1) devient :

$$\tau = \tau_{v0} + k\dot{\gamma}^n \tag{3}$$

Le rhéogramme obtenu est présenté à la figure 1.



Fig.1 : Détermination de τ_{v0} de 2000 Pa.

A partir du seuil d'écoulement déduit, on trace $\ln(\tau - \tau_{y0})$ en fonction de $\ln(\dot{\gamma})$. On peut approximer la courbe obtenue par une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine égale à lnk (Fig.2).



Fig.2 : Détermination de k et de n (k=390 et n =0.33).

La seconde étape s'adresse au matériau intact ($\lambda = 1$). L'équation (1) devient :

$$\tau = \left(\tau_{y0} + \tau_{y1}\right) + \left(k + \Delta k\right) \dot{\gamma}^{n} \tag{4}$$

La valeur de $(\tau_{y0} + \tau_{y1})$ est déterminée en traçant la contrainte de cisaillement maximale en fonction de chaque vitesse de cisaillement (Fig.3). La valeur de Δk est trouvée à partir de l'ordonnée à l'origine (ln k+ Δk) de la droite ln($\tau - \tau_{y0} - \tau_{y1}$) en fonction de ln($\dot{\gamma}$) (Fig.4). La pente de cette droite est à nouveau égale à n et permet de vérifier la première valeur trouvée.



Fig.3 : Détermination de τ_{v1} de 5000 Pa.



Fig.4 : Détermination de Δk (14) et vérification de n (0.31).

En ce qui concerne les paramètres cinétiques du modèle de Houska a, b et m, Cawkwell et Charles [5] préconisent une estimation paramétrique que nous n'avons pas utilisée. Nous avons, à la place, mis au point, une méthode expérimentale permettant de déterminer a, b et m à l'aide d'essais oscillatoires non destructifs [6]. Cette approche s'appuie sur l'hypothèse que le niveau de structure peut être quantifié par la mesure du module élastique [7].

Afin de déterminer le paramètre de restructuration a, un échantillon de carotte remanié est laissé au repos. Pour observer sa restructuration au cours du temps, des balayages en fréquences sont effectués. Le degré de restructuration atteint est ainsi évalué à travers la mesure du module élastique. Lorsque l'échantillon est au repos, $\dot{\gamma} = 0$ et l'équation (2) devient :

$$\frac{d\lambda}{dt} = a(1-\lambda) \tag{5}$$

soit après intégration

$$\lambda = I - (I - \lambda_0)e^{-at} \tag{6}$$

avec λ_0 : paramètre de structure à t =0, c'est-à-dire au début de la mise au repos.

En considérant le module élastique comme révélateur du niveau de structure, l'équation (6) se traduit par :

$$\frac{G'}{G'_{\text{intact}}} = 1 - \left(1 - \frac{G'_0}{G'_{\text{intact}}}\right) e^{-at}$$
(7)

avec G' : module après un temps de repos t, G'_{intact} : module élastique de la carotte intacte, G'₀ : module élastique de la carotte remaniée juste avant la mise au repos.

En traçant
$$\ln\left(\left(\frac{G'}{G'_{intact}}-1\right)/\left(\frac{G'_0}{G'_{intact}}-1\right)\right)$$
 en fonction de

t, on obtient approximativement une droite de pente –a (Fig.5) aboutissant à la valeur de $a = 6.10^{-5} \text{ s}^{-1}$, ce qui veut dire une récupération à 80 % en environ 8 heures pour un matériau de 160 % de teneur en eau. Ces valeurs sont compatibles avec les regains de résistance en fonction du temps obtenus par d'autres types de mesure dans des matériaux semblables [9].



Fig.5 : Détermination de a.

Il a été vérifié que pendant la durée des essais la teneur en eau de l'échantillon demeurait constante.

Pour déterminer les paramètres b et m, il est supposé en première approximation que la reprise est négligeable sous cisaillement. L'équation (2) devient :

$$\frac{d\lambda}{dt} = -b\dot{\gamma}^m\lambda \tag{8}$$

soit :

$$\ln \lambda = -b\dot{\gamma}^m t \tag{9}$$

En considérant à nouveau le module élastique comme révélateur du niveau de structure, l'équation (9) se traduit par :

$$\ln \left(\frac{G'}{G_{\text{intact}}} \right) = -b \dot{\gamma}^{m} t \qquad (10)$$

G' : module après application de $\dot{\gamma}$ pendant t.

Pour déterminer les paramètres cinétiques de Houska b et m, la carotte a été cisaillée pendant la même durée (5s) avec différents taux de cisaillement $(1, 3, 4, 5, 10, 20 \text{ s}^{-1})$.

En traçant $\ln\left(-\frac{1}{t}\ln\frac{G'}{G_{intact}'}\right)$ en fonction de $\ln\dot{\gamma}$, on

obtient une droite de pente m et d'ordonnée à l'origine lnb (Fig.6). Les valeurs des modules sont données au tab.1. A partir de ces résultats expérimentaux, on obtient m=0.53 et b = 0.0084 s^{m-1}.



Fig.6 : Détermination des valeurs de b et m.

Pour vérifier ces valeurs, une série d'expériences a consisté à appliquer à l'échantillon un même taux de cisaillement (2s⁻¹) pendant différentes périodes (1, 2, 5, 15, 20, 30s). On trace alors $\ln(G'/G'_{intact})$ en fonction de la durée de cisaillement, ce qui aboutit à une droite de pente $b\dot{\gamma}^m = 0.019s^{-1}$, en accord avec les valeurs données précédemment (Fig.7).



Fig.7 : Vérification des valeurs de b et m.

Les valeurs obtenues pour les paramètres cinétiques respectent l'hypothèse d'une reprise négligeable sous cisaillement.

4. Discussion - Conclusion

Le modèle de Houska semble bien adapté pour rendre compte des propriétés rhéologiques et structurelles des sols argileux provenant de grandes profondeurs du Golfe de Guinée. De nouvelles expériences vont être menées afin d'observer l'évolution des paramètres du modèle avec la nature des carottes et notamment la profondeur d'enfouissement de leur provenance.

Deux critiques principales sont souvent formulées à l'encontre du modèle de Houska [8]:

- la non prise en compte de la réponse élastique du matériau,
- l'unicité du paramètre de structure alors que le matériau est constitué d'une distribution de microstructures.

Ces spécificités peuvent être prises en compte par d'autres modèles [10] mais leur choix implique la détermination de plus de paramètres.

- Nauroy, J-F, Hénaut, I., Meunier, J., Puech, A. et Dendani, H., 2004, Caractéristiques physiques et mécaniques des sols marins grande profondeur, Journées AUM/AFM, Brest
- [2] Barnes H.A. Thixotropy a review J. Non-Newtonian Fluid Mech., 70, 1-33 (1997)
- [3] Mujumdar A., A.N. Beris and A.B. Metzner Transient phenomena in thixotropic systems, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 102, 157-178 (2002)
- [4] Houska., M., Engineering aspects of the rheology of thixotropic liquids, PhD Thesis, Czech Technical university of Prague-C VUT, (1981).
- [5] Cawkwell, M.G. and Charles, M.E., Characterization of Canadian artic thixotropic gelled crude oils utilizing an eight parameter model *Journal of Pipelines*, 7, 251-256 (1989).
- [6] Hénaut, I. et Brucy, F., Description rhéologique des bruts paraffiniques gélifiés 36^e colloque annuel du GFR, Marne la-vallée, 10-12 octobre 2001
- [7] Mewis J and R de Bleyser Dynamic behavior of thixotropic systems, J. Colloid Inter Sci. 40, 360-369 (1972)
- [8] Dullaert, K. and Mewis, J., Thixotropy : Build-up and breakdown curves during flow, J. Rheol. 49 (6), 1213-1230 (2005)
- [9] Dendani, H., Suction anchors : some critical aspects for their design and installation in clayey soils, Pro. Offshore Technology Conference, (2003)
- 10] Labandan J and Llorens, J., A structural model for thixotropy of colloidal dispersions, Rheol Acta 45, 305-314 (2006)

Les auteurs remercient Fugro France, Ifremer, IFP, Saipem SA, Acergy, Technip, Doris Engineering et en particulier Total pour avoir fourni les carottes.

Etude du comportement rhéologique multi-échelles de mélanges liquide-solide issus du milieu naturel marin

P. Laguionie*, Y. Mélinge**, C. Lanos**, A. Crave***

* LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement / Unité Mixte CEA-CNRS) (UMR 1572) - Domaine du CNRS -Avenue de la Terrasse - 91 198 Gif sur Yvette Cedex ** LCCM - Environ Matériana et de arrente de l'habitat - EA 2012

**LGCGM – Equipe Matériaux et thermique de l'habitat – EA 3913

INSA Rennes – 20 Av des Buttes de Coësmes – CS14315 – 35043 Rennes Cedex ***Géosciences Rennes – Equipe Transfert - UMR 6118 CNRS/Université de Rennes I - Campus de Beaulieu, 35042 RENNES

Cedex, FRANCE

Résumé : Dans cet article, nous présentons l'étude des propriétés rhéologiques de vases naturelles prélevées en milieu marin. Les courbes d'écoulement identifiées sont caractérisées par un comportement de type Bingham. L'influences de la concentration volumique solide sur le seuil et la viscosité plastique sont évaluées. Nous procédons également à une décomposition du matériau en différentes étendues granulaires en conservant systématiquement les fractions les plus fines. La viscosité plastique est peu influencée par la variation des classes granulaires présentent mais fortement conditionnées par la concentration volumique solide. L'interprétation est réalisée à partir du modèle de Kriger-Dougherty. Le seuil est, quant à lui, également fonction de la concentration volumique solide mais est aussi fortement influencé par une modification de la distribution granulométrique initiale du matériau.

Mots-clé : suspensions naturelles, boues, modèle de Krieger Dougherty, modèle de Coussot, interactions granulaires.

1. Introduction

Ce travail a pour principal objectif d'identifier le comportement rhéologique de suspensions issues du milieu naturel de type fluvial ou marin. Dans ces travaux, nous nous attachons à étudier les propriétés de suspensions issues du milieu marin.

La frange Granulométrique étudiée est comprise entre 0 et 800 µm avec une distribution imposée par le contexte naturel de sédimentation sur le fond. La phase solide est principalement composée de minéraux et de matière organique détritique.

Nos travaux s'appuient sur la méthode de caractérisation multi-échelles proposée par Toutou [1] dans le cadre de l'étude des propriétés rhéologiques de géo-suspensions polydisperses à base cimentaire. L'originalité des présents travaux réside dans le fait que l'on est amené à décrire les interactions de familles de grains au sein d'une suspension naturelle pour laquelle la composition peut être identifiée à posteriori.

Quelques spécificités du matériau sont tout d'abord présentées, ainsi que les moyens expérimentaux et protocoles de mesures adoptés.

On s'attache à identifier successivement le comportement rhéologique de familles de suspensions dont on réduit l'étendue granulaire de la fraction solide en éliminant progressivement les fractions de grains les plus gros. Ce principe de décomposition permet d'évaluer le rôle des interactions granulaires sur la modification du comportement rhéologique de la suspension polydisperse. Ainsi, on distingue successivement le rôle de différentes étendues granulaires et de la concentration volumique solide sur la viscosité plastique et le seuil de cisaillement.

2. Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés dans le cadre de ces travaux sont issus du milieu marin et prélevés dans la baie de Quiberon. La teneur en eau moyenne des échantillons prélevés est de 58,3 %. Pour les besoins de l'étude, les éléments grossiers comme les granulats, coquillages, ... sont rejetés pour ne conserver que la fraction fine. L'analyse granulométrique en fréquences non cumulées représentée sur la figure 1 montre une distribution bimodale avec un mode majeur à 100 μ m et un second moins marqué à 5 μ m. le diamètre maximum est borné à 800 μ m.

L'estimation de la masse volumique réelle présente une valeur de 2438 kg.m⁻³. La fraction organique est de 6,8 %. Outre l'omni présence de limons et sables fins, l'analyse au microscope électronique à balayage révèle la présence de feuillets argileux, de diatomées, de fragments de diatomées et confirme le caractère détritique.



Figure 1 : Courbe granulométrique du matériau étudié.

3. Moyens expérimentaux et protocoles de mesure

La caractérisation des suspensions est réalisée au moyen d'un rhéomètre Malvern gémini 150 équipé d'une cellule plan-plan de 40 mm de diamètre. Les essais sont réalisés à vitesse de cisaillement imposée au moyen d'une rampe de structuration (150 s⁻¹> $\dot{\gamma}$ > 10⁻³ s⁻¹) suivie d'une rampe de déstructuration (10^{-3} s⁻¹ $\leq \dot{\gamma}$ <150 s⁻¹). La durée de chacune des rampes est de 300 s. Un pré-cisaillement de 150 s⁻¹ est imposé à la suspension pendant 60 s avant de débuter la caractérisation. La température de la cellule est contrôlée et asservie à 20°C. L'entrefer de cisaillement est de 2,5 mm. Les suspensions sont testées au jeune âge de manière à minimiser le risque d'une activité de la matière organique qui pourrait participer à la structuration des mélanges liquide-solide. Les suspensions sont recomposées par le mélange du matériau conditionné en poudre et d'eau placée à la température de consigne du rhéomètre pour étudier l'influence de la concentration volumique solide comprise entre 0,3 et 0,5. Les phénomènes de sédimentation et de remise en suspension entraînent sur les fonds marins de possibles ségrégations. Dans le but d'analyser la contribution des tranches granulaires sur le comportement rhéologique des suspensions, le matériau est décomposé en différents domaines granulométriques obtenus par tamisage en s'attachant à conserver systématiquement les fractions fines. Dans ce travail, nous étudions successivement les suspensions formées à partir des fractions granulaires comprises entre 0 et 800 μ m ; 0 et 630 μ m ; 0 et 400 μ m ; 0 et 250 μ m ; 0 et 160 μ m ; 0 et 125 μ m ; 0 et 80 μ m. Cette décomposition inclut le pic majeur mis en évidence sur la figure 1.

4. Résultats

4.1 Traitement des données et influence de $\dot{\gamma}$

Les modélisations sont réalisées sur les courbes de structuration. Pour une suspension quelconque du programme expérimental, nous présentons sur la figure 2 trois rhégrammes types obtenus lors de la caractérisation.

On distingue différentes zones dans l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement :

- aux bas gradients de vitesses, on considère que le film fluide n'est pas complètement cisaillé et cette partie du rhéogramme est rejetée de l'analyse,

- aux forts gradients de vitesses de cisaillement, la dispersion des valeurs de la contrainte indique que l'écoulement est instable et peut conduire à des éjections hors de la cellule,

- Pour les vitesses de cisaillement intermédiaires, on distingue une évolution dont la modélisation au moyen du modèle de Bingham caractérise honnêtement le comportement de la suspension. Quelle que soit la suspension étudiée, l'acceptation de ce type de modèle est vérifiée au moyen du coefficient de régression qui reste supérieur à 86 %.

Les résultats présentés sur la figure 2 montrent bien que l'augmentation de la concentration volumique solide induit une augmentation globale de la contrainte de cisaillement qui induit par conséquent une modification de la contrainte limite de cisaillement et de la viscosité plastique.



 Figure 2 : Illustration de l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.
 Influence de la concentration volumique solide. Fractions granulométriques infra 160 μm. Courbes de structuration.

4.2 Viscosité plastique

L'influence de la concentration volumique solide sur la viscosité plastique, pour les différentes fractions granulaires étudiées est présentée sur la figure 3. Hormis quelques données aberrantes, ces résultats montrent que la viscosité est peu influencée par le retrait des classes granulaires qui composent ce matériau d'origine

naturelle. Cette constatation laisse penser que ce paramètre est gouverné par la fraction fine (0-80 μ m) du matériau qui est dans ce cas commune à toutes les suspensions décomposées. En revanche, l'augmentation de la concentration volumique solide affecte de manière caractéristique la viscosité. Un lien fonctionnel avec ϕ , dans la gamme 0,35 à 0,47, est mis en évidence. En deçà de 0,35, on attribut la modification de tendance à un effet de ségrégation.

Toutefois, l'erreur associée à chaque valeur moyenne de la viscosité plastique, reportée sur la figure 3, laisse supposée qu'un modèle de structuration de type unités structurelles proposée par Toutou [1] dans le cas des pâtes cimentaires serait suffisant pour distinguer un léger effet de taille d'unités afin de compléter l'interprétation.

La modélisation du paramètre viscosité plastique est donc réalisée au moyen du modèle de Krieger-Dougherty [2].

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-\eta.\phi_M} \tag{1}$$

avec μ_0 , la viscosité du fluide suspendant, ϕ_M , la concentration volumique solide de packing et η , la viscosité intrinsèque.

Des travaux antérieurs [3] réalisés avec des matériaux similaires mais issus du milieu fluvial montre la validité de l'approche. Le modèle est ajusté sur les données par un algorithme de régression par les moindres carrés. La valeur du coefficient de régression permet de tester la pertinence de l'hypothèse. Celle-ci est de 95,3 %. La viscosité du fluide suspendant est de 0,103 Pa.s ; la concentration volumique solide de packing calculée est de 50,01 % et le facteur de forme est de 1,56. La persistance du séjour des éléments les plus fins au sein de l'eau peut expliquer l'écart de la valeur de la viscosité calculée par rapport à celle de l'eau. Toutefois, cette hypothèse reste à confirmer.



Figure 3 : Evolution de la viscosité plastique en fonction de la concentration volumique solide pour les différentes fractions granulaires étudiées.

4.3 Seuil limite de cisaillement

L'évolution de la contrainte limite de cisaillement, τ_o , est analysée comme une fonction de la concentration volumique solide. La figure 4 synthétise les résultats obtenus. Quelle que soit la fraction granulaire considérée, ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration volumique solide entraîne une augmentation marquée de la valeur de la contrainte limite de cisaillement. Le lien est fonctionnel. Par ailleurs, ces résultats montrent que les fractions les plus fines présentent un seuil plus élevé à concentration volumique solide fixée.



Figure 4 : Evolution de la contrainte limite de cisaillement en fonction de la concentration volumique solide pour les différentes fractions granulaires étudiées.

Comme dans le cas de mélanges à base cimentaire, nous avons testé la possibilité de modéliser ces évolutions au moyen d'un formalisme mathématique proposé par Coussot [4] sans chercher, ici, à traduire physiquement la pertinence de ce choix. A ce stade de l'avancement des travaux, nous souhaitons montrer plus spécifiquement l'influence de la taille des grains et leur représentativité.

$$\tau_{0} = \tau_{0}^{*} (1 - \frac{\phi}{\phi_{M}})^{n}$$
⁽²⁾

avec τ_0^* , le seuil du fluide suspendant, ϕ_M , la concentration volumique solide de packing et n, un coefficient positif.

Pour chaque cas analysé, le coefficient de régression R^2 est supérieur à 95 %. Par soucis de cohérence avec l'analyse de la viscosité plastique, la modélisation est, en outre, réalisée pour ϕ supérieure à 0,35. Pour chaque fraction granulaire, le diamètre de grain moyen est calculé compte tenu de la courbe granulométrique. En analysant les résultats dans un repère seuil – diamètre de grain moyen, on obtient les résultats présentés sur la figure 5. Dans un milieu que l'on peut qualifier comme étant saturé et pour les différentes valeurs de la concentration volumique solide inférieure à 0,42, les résultats montrent

que la contrainte limite de cisaillement est maximale en présence d'une étendue granulaire composée des éléments les plus fins. La prise en compte des classes granulaires suivantes provoque (à ϕ fixée), tout d'abord, une diminution du seuil qui atteint un minimum en présence des étendues infra 0,125 mm (D_{moy} = 63 µm) ou 0,160 mm (D_{moy} = 126 µm). Ces classes granulaires correspondent à la taille dominante des particules de la suspension initiale (figure 1). Au-delà, le seuil augmente à nouveau jusqu'à la fraction granulaire excluant la classe de 0,25 mm. La présence des éléments solides les plus gros engendre une décroissance régulière du seuil (en particulier pour les faibles valeurs de la fractions volumiques solides).

Pour ϕ supérieure à 0,42, on distingue encore le passage par un minimum de seuil autour de 80 µm mais au-delà le seuil semble présenter un palier relativement stable.

La tendance décrite montre nettement un effet de taille de grains et de la représentativité de ces tailles sur le seuil. Ce résultat est assez similaire à l'effet d'une modification de la granularité d'un sol sur l'évaluation de son seuil de plasticité [5]. Un parallèle entre l'évolution du seuil d'une suspension et le comportement d'un sol plastique écrouissable semble s'imposer. Nos résultats montrent que les particules fines perturbent l'évolution du seuil en fonction de la compacité. Il est probable qu'un effet de forme de grain complique l'interprétation. Il convient de confirmer cette analyse en traitant, notamment le cas des étendues granulaires situées en deçà de celles présentées ici. Ce travail est en cours de réalisation.



Figure 5 : Evolution de la contrainte limite de cisaillement en fonction du diamètre de grain moyen, pour différentes valeurs de la concentration volumique solide.

5. Conclusion

Dans cet article, nous avons montré que le comportement rhéologique de vases issues du milieu marin peut être appréhendé par une approche multi-échelles. On montre que la viscosité plastique est peu affectée par les différentes tailles de grains qui caractérisent le matériau et l'influence de la concentration volumique solide est décrite en moyenne par le modèle de Krieger-Dougherty. En revanche lorsque les interactions granulaires sont suffisantes pour qu'un seuil de caillement existe, nos résultats montrent que ce seuil est influencé par la concentration volumique solide, qu'un modèle de type Coussot permet de décrire, mais également par les tailles de grains et la probabilité de présence de ces tailles dans la suspension.

5. Référence

[1] Toutou. Z, Lanos. C, Monnet. P, Pantet. A, "Rhéométrie des géosuspensions : de la pâte de ciment au micro-béton". Revue Rhéologie éditée par le Groupe Français de Rhéologie, vol. 4, 18-31 (2003).

[2] Krieger. IM, Dougherty. TJ, A mechanism for non newtonian flow in suspensions of rigid spheres. Trans. Soc. Rheol. 137-52 (1959).

[3] Quentin. X, Etude de la probabilité de transport solide dans un bief de la vilaine. Projet de fin d'études INSA Rennes - Dpt GCU (2005).

[4] Coussot. P, Ancey. C, Rhéophysique des pâtes et des suspensions. EDP Sciences. (1999).

[5] Evesque P., Lanos C. : " La mécanique du sable mouillé". ouvrage: Des grands écoulements naturels à la dynamique du tas de sable, ed. CEMAGREF, B. Ildefonse, C. Allain, P. Coussot, pp. 231-252, (1997).

Rhéologie de suspensions de smectite: impact de la saturation (Ca²⁺, Na⁺).

S. Paumier¹, P. Monnet² et A. Pantet¹

1) Laboratoire Hydrologie, Argiles, Sols et Altération, UMR 6532 Université de Poitiers, 40 Av. Recteur Pineau, 86022 Poitiers

2) Laboratoire d'Etudes Aérodynamiques, UMR 6609, Université de Poitiers, Téléport 2, boul. Marie et Pierre Curie, 86962 Futuroscope Cedex

Résumé : Une argile est composée de feuillets chargés négativement (niveau 0) susceptibles de s'associer en particules (niveau 1) puis en réseau tridimensionnel (niveau 2). Les propriétés mécaniques et d'absorption de cette structure, largement utilisées dans l'industrie, sont fonction des conditions physico-chimiques ainsi que des caractéristiques intrinsèques de l'argile. Notre objectif est de comprendre l'influence des cations échangeables (Ca^{2+} et Na^+) situés en position interfoliaire sur la structuration des suspensions via des essais rhéométriques. Préalablement aux essais, le matériel a été purifié, saturé et préparé en suspensions selon des procédures optimisées en qualité et en quantité. Des protocoles courts en vitesses de cisaillement asservies révèlent une évolution du comportement rhéologique allant de newtonien à rhéofluidifiant à seuil en fonction de la concentration et du cation saturant (homoioniques et bioniques à divers ratio). Des essais réalisés en petite déformation (fluage, oscillation) permettent de caractériser le comportement viscoélastique des suspensions structurées pour des contraintes inférieures au seuil d'écoulement. Les essais rhéologiques permettent de différencier efficacement les structures formées dans les suspensions argileuses saturées. Ces résultats confrontés à d'autres types d'essais (caractérisation minéralogique, surface des particules, microscopie) semblent confirmer les hypothèses d'agencement des particules calciques en tactoïdes et la dispersion des particules sodiques en une structure complexe.

Mots-clé : Suspension, argile, calcium, sodium, seuil

1. Introduction

Une bentonite est un matériau contenant une majeure d'argile et souvent de nombreux minéraux partie secondaires (Quartz, Feldspaths...). Les feuillets micrométriques d'argile présentent un déficit de charge plus ou moins important, compensé par des cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+}) en position interfoliaire Les propriétés minéralogiques de ces feuillets (surface, type de cations) ainsi que leur environnement physico-chimique (pH, conductivité) confèrent au matériau en phase aqueuse des propriétés viscoélastiques très intéressantes. Les argiles sont couramment utilisées dans des domaines aussi vastes que la construction, l'agroalimentaire, la cosmétique [1]. Les mécanismes de structuration des suspensions en pâtes sont mal connus. L'utilisation des outils rhéologiques permet d'apprécier des contraintes surfaciques et des « déformations moyennes » se produisant dans l'entrefer. Le couplage de ces méthodes avec des analyses minéralogiques doit permettre d'identifier l'origine des propriétés mécaniques observées. Cette étude porte sur une smectite finement extraite d'une bentonite brute de gisement puis saturée soit au calcium soit au sodium. Les comportements rhéologiques des deux populations sont très contrastés quelle que soit la concentration de la suspension. Les matériaux purifiés sont quasiment

monominéraux et issus d'une même bentonite, les pH et conductivités des suspensions sont vérifiés et peuvent être considérés comme constants. Les différences mécaniques sont donc uniquement dues au contenu cationique. Des essais de granulométrie, de diffraction, de microscopie et de zétamétrie sont menés sur chaque échantillon afin de comparer leurs modes de structuration.

2. Matériel et Méthodes

L'argile utilisée a été extraite d'une bentonite non traitée centrifugations successives, par il s'agit d'un Phillosilicate 2/1 gonflant de type smectite dioctaédrique. L'argile extraite est saturée par contacts successifs avec une solution chlorée. Les smectites homoioniques saturées à sodium à 94% (Sm-Na) sont obtenues par 5 contacts de 12h à 110g/l avec du NaCl 2N. La smectite calcique (94%, Sm-Ca) est obtenue par 5 contacts de 2h avec du CaCl₂ 1N. L'efficacité des protocoles d'extraction et de saturation a été vérifiée par de nombreuses méthodes de caractérisation minéralogiques et chimiques (Diffraction de Rayon X, Analyses Thermiques Différentiées, détermination des cations échangeables et de la Capacité d'Echange Cationique).

La taille des particules en suspension peut être étudiée en milieu aqueux par granulométrie laser (Malvern

Metasizer IP). La mesure du potentiel zétamétrique (Malvern zetasizer 2000) sur une gamme de pH de 3 à 10 permet de déterminer les relations d'attraction/répulsion entre les particules. Lors des essais, la poudre est diluée à 0,1g/l dans une eau contenant 5mM de sel (NaCl ou CaCl₂ en fonction de la saturation de l'échantillon).

Les particules en suspension peuvent être visualisées via l'utilisation d'un porte-objet « Wet STEM» développé au laboratoire GEMPPM à l'INSA de Lyon par Bogner et Thollet [2]. L'observation est réalisée en transmission en mode balayage (STEM) dans un microscope électronique à balayage à chambre environnementale (FEI XL 30 FEG ESEM). Les électrons diffusés à travers une goutte de l'échantillon sont collectés par un détecteur dipolaire annulaire disposé sous la grille de microscopie. Les images obtenues sont de type champ sombre annulaire.

Les propriétés mécaniques des suspensions d'argile sont mesurées en fonction de la saturation et de la concentration massique. Les suspensions d'argiles de 10mL de 2g/l à 120g/l sont préparées avec de l'eau osmosée, agitées 3min avec un UltraTurrax IKA T25 (16000 tr/min) puis homogénéisées doucement à la roue d'hydratation pendant 8h et enfin laissées au repos pendant 14h (20°C). Les courbes expérimentales sont obtenues avec un rhéomètre BOHLIN Gemini à contrainte imposée équipé de plans parallèles rugueux espacés de 500µm, recouverts d'un dispositif antiévaporation. Avant chaque essai, le matériel est mis dans un état de référence par un précisaillement à 100s⁻¹ imposé pendant 60s et suivi d'une période de repos de 180s. Afin de caractériser les suspensions nous avons réalisé des essais d'écoulement, de fluage et d'oscillation. Les essais d'écoulement (40min) consistent en une montée/descente par paliers successifs en vitesse de cisaillement asservie de 0,001s⁻¹ à 500s⁻¹. Pour les suspensions les plus diluées dont la stabilité est limitée dans le temps, le protocole a été ramené à une montée à 150s⁻¹ précédé d'un court simple de $0.1s^{-1}$ précisaillement. En fonction de la réponse rhéologique, plusieurs types de modélisation sont possibles. Les fluides à viscosité constante sont modélisés à l'aide de la loi de newton (Eq.1), les fluides rhéofluidifiants sans seuil sont modélisés à l'aide de la loi d'Ostwald (Eq.2). Enfin, les fluides rhéofluifiants à seuil sont modélisés à l'aide de la loi d'Herschel Bulkley (Eq.3).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \tag{1}$$

$$au = k \dot{\gamma}^n$$

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \tag{3}$$

Le fluage consiste à suivre au cours du temps (180s) l'évolution de la déformation consécutive à l'application d'une contrainte donnée. Les essais d'oscillations consistent à appliquer un balayage en fréquence (de 0.001 à 0.01Hz) pour une déformation fixée à 1%. Les essais de fluage et d'oscillation sont respectivement modélisés à l'aide des modèles de Kevin Voight et de Maxwell généralisés à trois éléments (équations 4 et 5).

$$J = J_1 \times \left(1 - e^{\frac{-t}{\mu_1 \cdot J_1}} \right) + J_0 \tag{4}$$

Où J corresponds à la complaisance de déformation (Pa^{-1}) ; t au temps de complaisance (s); μ_1 à la viscosité (Pa.s); J_0 à la complaisance instantanée et J_1 à la complaisance du premier élément.

$$G' = G_2 + \frac{G_1 \cdot (\omega \cdot \theta_1)^2}{1 + (\omega \cdot \theta_1)^2} \qquad G'' = \frac{G_1 \cdot \omega \cdot \theta_1}{1 + (\omega \cdot \theta_1)^2} \tag{5}$$

Où G' est le module de conservation (Pa) et G'' le module de perte (Pa) ; $G_1 G_2$ sont les modules élastiques ; θ_1 est le temps de relaxation (s) et ω la pulsation (rad/s).

3. Résultats.

3.1 Caractérisation des particules en suspension

Les distributions granulométriques, sans défloculant, des matériaux saturés dilués et hydratés une journée sont présentées en figure 1. Les suspensions calciques sont très agrégées avec uniquement 10% des tailles sous 3.1µm tandis que 90% des tailles pour les suspensions sodiques sont inférieures à 3.2µm. La médiane et les modes relevés tendent également à montrer l'agrégation de Sm-Ca et la dispersion de Sm-Na en phase aqueuse.



	Centille		Módiana	Modes	
	10%	90%	Mediane	1r	2ndr
Sm-Ca	3.1	71.9	10.5	7.7	112.5
Sm-Na	0.5	3.2	1.1	1.0	<0,3

Fig 1 : Courbe granulométrique des suspensions Sm-Ca et Sm-Na, sans défloculant, après une journée d'hydratation.

Le potentiel zêta des suspensions est négatif sur toute la gamme de pH pour les deux types de saturation, aucun point isoélectrique n'est détectable (fig. 2). Ces valeurs sont conformes à celles disponibles dans la littérature [3], elles indiquent que les particules se repoussent quelles que soient les valeurs de pH et le type de saturation. De plus, l'épaisseur de la double couche évolue proportionnellement à la valeur absolue du potentiel zêta.

(2)

Les unités calciques sont donc entourées d'un cortège électronique plus fin.



Fig 2 : Evolution du potentiel zêta avec l'augmentation du pH de la suspension pour Sm-Ca et Sm-Na.

Les unités sont visualisées en suspension grâce au Wet STEM (figure 3). Les unités de Sm-Ca sont agrégées en flocons de 1 à 3μ m. Ces structures sont regroupées sur les grilles ménageant de larges zones vides. A l'inverse, un fond continu plus ou moins homogène se développe sur l'ensemble de la grille lors de l'observation des échantillons sodiques. Les unités semblent alors liées les unes aux autres et quelques agrégats plus denses sont distinguables (maximum 0,5 μ m). De nombreux bords de particules sont visibles mais la résolution ne permet pas de préciser l'agencement des feuillets.

La hiérarchie des tailles de particules calciques et sodiques donnée par le granulométre laser est respectée, cependant les valeurs absolues obtenues sont différentes pour des raisons de technique de mesure mais aussi de concentration des suspensions testées (nettement plus faible pour le Wet STEM).



Fig 3 : Observation de Sm-Ca et Sm-Na en milieu aqueux (photo : A. Bogner et G. Thollet, INSA Lyon)

3.2 Propriétés rhéologiques des suspensions

Les propriétés mécaniques sont étudiées à diverses concentrations (de 2g/l à 120 g/l) sur des suspensions homoioniques ou issues de mélanges de poudres. A faible concentration (<50g/l), les suspensions sont newtoniennes quel que soit le type de saturation. A plus forte concentration, les suspensions acquièrent un comportement rhéofluidifiant pouvant être interprété comme une association 3D des particules argileuses en une organisation fragile. Augmenter la concentration revient alors à rigidifier cette structure jusqu'à créer un seuil dès $60g/l^1$ pour Sm-Na (fig. 4).



Fig 4 : Rhéogramme d'une suspension rhéofluidifiante à seuil : Sm-Na à 90 g/l.

A faible vitesse de cisaillement (de A à B), le rhéogramme correspond à la déformation viscoélastique d'un solide. Des essais de fluage et d'oscillation ont été menés sur cette phase et efficacement modélisés à l'aide des modèles de Kevin Voight et de Maxwell généralisés à trois éléments (Figure 5).

Fluage, modèle de Kelvin Voight,					
J ₁ : 0,0004	μ_1 : 2420	J ₀ : 0,0019			
Oscillation : modèle de Maxwell,					
G ₁ : 112	G ₂ : 461	θ_1 : 100			

Fig. 5 : Paramètres caractéristiques de la phase A-B pour une suspension à 80% Sm-Na, 100g/l.

Ainsi, B joue le rôle de seuil statique et C celui de seuil dynamique comme défini par Uhlherr et al. [4]. Les points C et E, correspondants aux limites de l'écoulement d'un fluide homogène à la montée et à la descente, sont à rapprocher de la notion de contrainte critique définie par Coussot et al. [5].

L'évolution des paramètres η , k et τ_0 est étudiée en fonction du pourcentage de Na⁺ et de la concentration de la suspension (figure 6). Chaque essai d'écoulement est représenté par un point lié à une valeur caractéristique de la suspension. Cette valeur équivaut à la viscosité pour les suspensions newtoniennes (zone rayée), à la consistance k pour les suspensions rhéofluidifiantes sans seuil (zone colorée, 1) et au seuil statique pour les suspensions rhéofluidifiantes à seuil (zone tiretée, 2). Les valeurs sont intégrées dans un modèle de Krigeage (logiciel Surfer) qui en déduit des lignes d'isovaleurs représentées sur le graphique.



Fig. 6 : Représentation des essais d'écoulement (7) pratiqués sur des suspensions constituées de mélanges de Sm-Ca et Sm-Na à diverses concentrations. Tracé des isovaleurs des indices caractéristiques (voir texte).

4. Discussion.

Selon le graphique obtenu en figure 6, l'évolution des propriétés mécaniques est monotone avec l'augmentation de la concentration. Cependant, cette évolution est très différente en fonction du type de poudre utilisé. Les suspensions calciques homoioniques (0% sodium) évoluent graduellement d'un comportement newtonien à rhéofluidifiant avec une limite située à 40g/l pour une viscosité de 2,52 mPa.s. Sm-Na évoluent différemment avec une augmentation beaucoup plus importante de la viscosité pour les mêmes concentrations, la suspension devient rhéofluifiante à 45g/l pour une viscosité de 10,2mPa.s. A plus forte concentration, un seuil apparaît dès 60g/l et augmente rapidement. Selon les analyses granulométriques et les observations microscopiques, les unités calciques en suspension sont très volumineuses et interagissent peu, on obtiendrait alors un mélange granulaire. Les unités sodiques sont plus petites mais beaucoup plus connectées entre elles formant un mélange interactif. L'épaisse double couche diffuse (faible potentiel zêta) conforte la dispersion des unités sodique ce qui explique leur forte viscosité et la présence d'un seuil.

Les mélanges de poudres semblent subir deux influences antagonistes. Jusqu'à 20% de sodium, le comportement est calcique de viscosité décroissante lorsque la part de sodium augmente, on peut supposer que les fines particules sodiques sont incluses dans les agrégats massifs calciques. Entre 20% et 40%, le comportement devient progressivement sodique et la viscosité augmente avec l'augmentation de la part sodique. La viscosité tend assez vite vers celle obtenue pour les suspensions purement sodiques (100%). Dès lors que l'on dépasse les 40% de sodium en interfeuillet, le comportement est franchement sodique ceci quelle que soit la concentration.

5. Conclusion

Cette étude regroupe divers modes de caractérisation des solides en suspension appliqués à une smectite purifiée puis saturée au sodium ou au calcium. Le recoupement des résultats obtenus montre l'influence prépondérante de la nature du cation sur la structuration des suspensions. Les suspensions calciques s'agrègent rapidement formant des mélanges granulaires et l'augmentation de la concentration n'a qu'un effet très faible. Les suspensions sodiques forment des mélanges interactifs dont l'évolution est intimement liée à la concentration de la suspension. Le mélange des deux populations conduit à des évolutions complexes des propriétés rhéologiques probablement liées à la dominance structurale de l'une ou l'autre des populations. Pour la smectite étudiée, le passage de la dominance calcique à la dominance sodique se situe aux alentours de 20% de sodium en interfeuillet. Le caractère sodique est donc largement prépondérant sur le caractère calcique, expliquant l'efficacité de l'activation sodique couramment utilisée dans l'industrie.

[1] Murray, H-H. Clays in industry. A Clay Odyssey - 12th International Clay Conference, Bahía Blanca, Argentina. Elsevier (2001).

[2] Bogner, A., Thollet, G., Basset, D., Jouneau, P.-H., Gauthier, C. Wet STEM: A new development in environmental SEM for imaging nano-objects included in a liquid phase. *Ultramicroscopy*, 104, 290–301 (2005).

[3] Thomas, F., Michot, L.J., Vantelon, D., Montargès, E., Prélot, B., Cruchaudet, M., Delon, J.F. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces A*, 159, 351–358 (1999).

[4] Uhlherr, P.H.T., Guo, J., Tiu, C., Zhang, X.M., Zhou, J.Z.Q., Fang, T.N. *The shear-induced solid–liquid transition in yield stress materials with chemically different structures.* J. Non-Newtonian Fluid Mech., 125, 101–119 (2005).

[5] Coussot P., Nguyen Q.D., Huynh H.T., Bonn D. *Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids*. Journal of Rheology, 46, 573–589 (2002).

Apport couplé des propriétés rhéologiques et électriques pour l'optimisation du traitement et de la valorisation des boues résiduaires

E. Dieudé-Fauvel¹, J.-C. Baudez¹, P. Coussot² et H. Van Damme³

¹CEMAGREF, Domaine des Palaquins, 03150 Montoldre ²LMSGC, 2 Allée Kepler, 77420 Champs sur Marne ³ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris cedex 5

Résumé : Pour pouvoir optimiser le traitement et la valorisation des boues résiduaires, il est nécessaire de caractériser ces dernières et en particulier leur consistance. Critère de référence et substitut pratique de la rhéologie, la siccité est loin d'apporter toutes les informations voulues. L'utilisation sur le terrain des outils rhéologiques étant limitée, nous avons cherché à coupler rhéologie et mesures électriques afin de développer une nouvelle méthode de caractérisation des boues.

Mots-clé : Rhéologie, conductivité, impédance, boues résiduaires

1. Introduction

La déshydratation et l'épandage agricole sont deux étapes majeures de l'élimination des boues résiduaires. Pour optimiser ces procédés, une caractérisation de la consistance des boues est nécessaire. La méthode couramment utilisée est donnée par la norme AFNOR NF U44-041 qui définit l'état de consistance des boues (liquides, pâteuses ou solides) en fonction de leur siccité ou teneur en matières sèches. Toutefois, dans la pratique, cette technique s'avère insuffisante pour déterminer le comportement rhéologique des boues [1-2]. De même, la composition ne peut être considérée comme un critère satisfaisant étant donné qu'il existe de fortes similarités entre des boues d'âges et d'origines différents [3]. De plus, des paramètres comme la force ionique jouent également un rôle dans la consistance des boues [4]. Parallèlement, on a constaté que la structure des boues et la présence de charges négatives dans le milieu avaient un impact sur leur déshydratabilité [5-8]. De tels résultats ainsi que l'existence d'une analogie entre les lois de comportement électriques et rhéologiques (en particulier les lois d'Ohm et de Hooke) et la perspective de développer un outil simple d'utilisation nous ont finalement amenés à coupler mesures rhéologiques et électriques afin de développer une nouvelle méthode de caractérisation des boues.

Cet article présentera donc certains des résultats obtenus concernant l'étude d'une relation entre propriétés électriques et rhéologiques des boues résiduaires en fonction de différents paramètres comme la température des boues, leur concentration et le vieillissement chimique (dû à la fermentation).

2. Matériel et méthodes

2.1 Echantillons

Des boues issues de différentes stations d'épuration ont été utilisées. Ce sont des boues brutes floculées dont la teneur en matières sèches est déterminée par séchage pendant 72h à 60°C (ASAE Standards 1999). Elles sont ensuite brassées de façon à les défloculer et former une pâte homogène. Pour s'affranchir de l'effet des différents composants de la boue lors des expériences menées en fonction de la siccité, des dilutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée. Pour l'évolution en fonction du temps, les échantillons ont vieilli à température ambiante. Une fois prêts, tous les matériaux à tester ont été stockés à 4°C afin de limiter leur évolution.

2.2 Rhéologie

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre Paar Physica MCR 300, avec une géométrie à cylindres coaxiaux à large entrefer et surface rugueuse ($R_{interne} = 12.5 \text{ mm}, R_{externe} = 19.5 \text{ mm}, h = 70 \text{ mm}$).

Chaque expérience est précédée d'un précisaillement destiné à effacer la mémoire du matériau. Les grandeurs déterminées sont le module de rigidité *G* (paramètre illustrant le régime solide) à faible déformation et la viscosité η (paramètre mesuré en écoulement visqueux) selon les formules :

$$G = \frac{\tau}{\gamma}$$
 et $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ (1) et (2)

avec la contrainte τ telle que

$$\tau = \frac{M}{2\pi h R^2} \tag{3}$$

et où le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ est calculé à partir de la détermination des dérivées des courbes couple-vitesse angulaire [9].

2.3 Mesures électriques

Pour mesurer la conductivité, nous avons utilisé un conductimètre WTW LF 530 à une fréquence de 4 kHz, dont la sonde a une constante de cellule $\kappa = 1.034$ cm⁻¹. Les autres mesures électriques ont été mises en œuvre à l'aide d'un spectromètre à impédance Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer muni d'une sonde à deux électrodes cylindriques (2.95 mm de diamètre, 49.8 mm d'écartement et 73.75 mm de longueur immergée). La tension a été fixée à 50 mV et les mesures réalisées lors d'un balayage en fréquences allant de 40 Hz à 110 MHz. L'appareil mesure le module d'impédance |Z| et le déphasage θ à partir desquels on calcule les parties réelle et imaginaire de l'impédance Z^* :

$$Z^* = R + j \cdot X = |Z| \cdot \cos \theta + j \cdot |Z| \cdot \sin \theta$$
(4)

Après avoir calculé ces valeurs, on trace le diagramme complexe d'impédance de l'échantillon analysé. Dans cet article, les boues sont ensuite comparées à une fréquence donnée.

2.4 Température

Les expériences en fonction de la concentration et du vieillissement ont été menées à température constante de 10°C, contrôlée par un cryothermostat. Les résultats en fonction de la température ont été obtenus lors d'une rampe suffisamment lente pour que la température au cœur de l'échantillon puisse être homogène.

3. Résultats et discussion

3.1 Effet de la température

L'effet de la température a été suivi sur une plage allant de 275 à 303°K. Dans cette gamme-là, plus la température augmente, plus la boue se fluidifie et mieux elle conduit le courant.

Le module d'impédance, pour une fréquence donnée et quelle que soit la consistance de la boue, décroît avec la température selon une loi de type :

$$\left|Z\right|_{f} = a \exp(-bT) + c \tag{5}$$

L'évolution de la viscosité apparente peut également être modélisée par le même type de loi. De plus, le coefficient b est le même dans les deux équations.

De fait, la relation entre impédance et viscosité apparente le long d'une rampe de température est linéaire et croissante (fig.1).



Figure 1 : Corrélation entre le module d'impédance et la viscosité apparente (à 70 s⁻¹) lors d'une rampe de température (boue à 13.2 % de fraction volumique solide). La droite modèle a pour équation $|Z|_f = 0.6779\eta + 0.262$.

On a donc :

$$Z \propto k\eta$$
 (6)

Un tel résultat évoque la relation observée sur les solutions électrolytiques entre la conductivité et la viscosité [10] :

$$\sigma = \frac{nq^2}{6\pi\eta r} \tag{7}$$

où n est la densité de porteurs de charges par unité de volume, q la charge électrique et r le rayon effectif des ions considérés.

En effet, la conductivité σ est l'inverse de la résistivité ρ . De plus, la valeur de l'impédance est essentiellement due à sa partie réelle. On obtient alors :

$$Z \propto \operatorname{Re}(Z) \propto \rho \frac{L}{S}$$
 (8)

où L est la longueur de l'échantillon et S sa section.

Par conséquent, il existe bien une relation de proportionnalité entre l'impédance et la viscosité de la boue.

L'évolution similaire des paramètres électriques et rhéologiques étudiés pourrait être attribuée à la même origine. Un matériau comme la boue se compose d'éléments de taille et de nature chimique variées, y compris d'ions et de molécules chargées qui, en tant que porteurs de charges, peuvent contribuer au courant et établir un grand nombre d'interactions. Par conséquent, les résultats obtenus et, en particulier l'égalité des paramètres b (et donc des énergies d'activation) pour la viscosité et l'impédance, nous amènent à conclure que ce

sont vraisemblablement les mêmes mouvements moléculaires et les mêmes interactions qu'il s'agit de vaincre dans les étapes élémentaires d'un écoulement visqueux et dans la mobilité des porteurs de charges.

3.2 Impact de la concentration

Les propriétés rhéologiques et électriques de plusieurs séries de dilutions ont été étudiées. Pour une composition donnée, la boue conduit davantage le courant et présente une structure plus dense lorsque sa teneur en matières sèches augmente.

Le module de rigidité et la viscosité décrivent tous les deux une loi de puissance croissante (limitée par une concentration critique ϕ_{v0} en-dessous de laquelle la boue sédimente) en fonction de la fraction volumique solide (fig.2) :

$$G = a \left(\phi_{v} - \phi_{v0} \right)^{n} \tag{9}$$

Une telle évolution des paramètres rhéologiques, à faible déformation et en écoulement, s'explique par une densification du réseau due à une teneur plus élevée en matières sèches.



Figure 2 : Module de rigidité en fonction de la fraction volumique. En pointillé, la courbe modèle dont les paramètres sont : a = 0.148, n = 3.542 et $\phi_{v0} = 1.1779$.

Parallèlement, le module d'impédance diminue et la conductivité augmente avec la siccité. Ces deux paramètres étant l'opposé l'un de l'autre, une telle tendance s'avère totalement cohérente. La conductivité (tout comme le module d'impédance) évolue selon une loi exponentielle (fig.3) :

$$\sigma = a \exp[b(\phi_v - \phi_{v0})] + c \tag{10}$$

A composition équivalente, une boue est donc d'autant plus conductrice qu'elle est chargée en matières sèches.

Les propriétés électriques, et en particulier la conductivité, sont notamment liées au nombre et à la mobilité des porteurs de charges. Or, l'augmentation de la viscosité avec la fraction volumique montre que le réseau se densifie. Par conséquent, cette augmentation de viscosité pourrait conduire à une diminution de la conductivité et une augmentation de l'impédance. Dans la

mesure où c'est le phénomène contraire qui se produit, on en conclue que le principal facteur influençant ici les propriétés électriques lors d'une modification de la concentration des boues est la densité des porteurs de charges et non leur mobilité.

Une hypothèse alternative pourrait être qu'en se densifiant, le réseau de particules crée des structures susceptibles de favoriser le passage du courant. Cependant, cette hypothèse semble difficilement compatible avec la similitude (ou même l'identité) des étapes élémentaires impliquées dans la mobilité des porteurs de charges et dans les réarrangements associés à l'écoulement visqueux.



Figure 3 : Conductivité en fonction de la fraction volumique. En pointillé, la courbe modèle dont les paramètres ont pour valeur : a = -9.78, b = -0.15, c = 12.176 et $\phi_{v0} = 1.475$.

3.3 Vieillissement

Lorsqu'elle vieillit, une boue se fluidifie et devient plus conductrice, et ce, indépendamment de sa consistance initiale (liquide ou pâteuse). Le temps a donc sur les boues un effet similaire à celui d'une augmentation de température.

D'un point de vue rhéologique, la viscosité apparente décroît avec le temps selon une loi de puissance, ce qui est proche des résultats de Baudez [1]. Il en est de même pour le module de rigidité :

$$G = a + bt^n \tag{11}$$

De plus, lorsqu'une boue vieillit, son impédance diminue pour une fréquence donnée, alors que sa conductivité augmente. En corrélant les mesures, on constate que le milieu est d'autant plus conducteur que son module de rigidité est faible (fig.4).



Figure 4 : Evolution de l'impédance (losanges pleins) et de la conductivité (carrés vides) en fonction du module de rigidité (boue à 12.1 % de fraction volumique solide).

De tels résultats peuvent être attribués à l'action des micro-organismes. En effet, l'activité microbienne entraîne une diminution de la teneur en macromolécules au profit de la production de molécules de plus petite taille [11]. Ainsi, la disparition des macromolécules entraîne un affaiblissement du réseau ce qui explique pourquoi le module de rigidité (ou la viscosité) diminue. C'est en particulier le cas des protéines et des polysaccharides qui tendent à stabiliser la structure des flocs [12] et dont la teneur diminue pendant le vieillissement [11].

Simultanément, l'évolution des propriétés électriques et la dégradation des macromolécules en molécules plus petites suggèrent que la quantité de charges présentes dans le système augmente et que les particules sont plus mobiles du fait de leur petite taille et/ou de la fluidification du système. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Forster [4] qui montre qu'accroître la force ionique induit une diminution de la viscosité des boues.

4. Conclusion

Nous avons mesuré certaines des propriétés électriques et rhéologiques des boues afin d'améliorer leur caractérisation, nécessaire à leur traitement et leur valorisation. Les principaux résultats sont les suivants :

- pour une composition donnée, une augmentation de la fraction volumique induit la formation d'un réseau plus dense et une plus grande capacité à conduire le courant en raison d'une plus grande quantité porteurs de charges et peut-être de la mise en place de structures plus complexes, favorables à la conductivité électrique
- en vieillissant, la boue se fluidifie et devient plus conductrice, ce qui serait dû au métabolisme des micro-organismes qui modifient la composition de la boue et la répartition des charges
- l'effet de la température tend à souligner le parallélisme étroit entre les étapes élémentaires et les

interactions moléculaires impliquées dans l'écoulement visqueux et dans le transport électrique.

Les variables étudiées, rhéologiques ou électriques (transport de quantité de mouvement ou transport de charges), sont clairement dépendantes des mêmes types d'évènements moléculaires.

5. Références

[1] Baudez, J.-C. *Rhéologie et physico-chimie des boues résiduaires pâteuses pour l'étude du stockage et de l'épandage.* Thèse de doctorat, ENGREF, Paris, France (2001).

[2] Spinosa, L., Wichman, K. Sludge characterization: the role of physical consistency. *Wat. Sci. Tech.*, 49(10), 59-65 (2004).

[3] Baudez, J.-C., Ayol, A., Coussot, P. Practical determination of the rheological behavior of pasty biosolids. *J. Env. Man.*, 72(3), 181-188 (2004).

[4] Forster, C. F. Sludge surfaces and their relation to rheology of sewage sludge suspensions. *J. Chem. Biotechnol.*, 32, 799-807 (1982).

[5] Turchiuli, C., Fargues, C. Influence of structural properties of alum and ferric flocs on sludge dewaterability. *Chem. Eng. J.* 103(1-3), 123-131 (2004).

[6] Dentel, S. K., Abu-Orf, M. M., Walker, C. A. Optimization of slurry flocculation and dewatering based on electrokinetic and rheological phenomena. *Chem. Eng. J.*, 80, 65-72 (2000).

[7] Jin, B., Wilen, B. M., Lant, P. Impacts of morphological, physical and chemical properties of sludge flocs on dewaterability of activated sludge. *Chem. Eng. J.*, 98(1-2), 115-126 (2003).

[8] Saveyn, H., Pauwels, G., Timmerman, R., Van der Meeren, P. Effect of polyelectrolyte conditioning on the enhanced dewatering of activated sludge by application of an electric field during the expression phase. *Wat. Res.*, 39(13), 3012-3020 (2005).

[9] Piau, J.-M., Non-Newtonian fluids. *Techniques de l'ingénieur*. A710-A711 (1979).

[10] Guéguen, Y., Palciauskas, V. *Introduction à la physique des roches*. Hermann, Paris, France (1992).

[11] Nielsen, P. H., Frolund, B., Keiding, K. Changes in the composition of extracellular polymeric substances in activated sludge during anaerobic storage. *Appl. Microbio. Biotech.*, 44, 823-830 (1996).

[12] Mikkelsen, L; H., Keiding, K. Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with imlications to dewatering. *Wat. Res.*, 36, 2451-2462 (2002).

Vieillissement physique des boues résiduaires sous cisaillement et influence de la concentration

Jean-Christophe Baudez

Cemagref, domaine des Palaquins, 03150 Montoldre

Résumé : Le comportement rhéologique des boues résiduaires est gouverné par la compétition entre les interactions solides qui tendent à maintenir la structure du matériau et les forces visqueuses qui tendent à la casser. En utilisant une nouvelle technique de reconstruction du profil des vitesses, on montre qu'il existe une contrainte critique en deçà de laquelle le matériau ne peut s'écouler de manière homogène : dans cette zone, le gradient de vitesse décroît continuellement jusqu'à s'annuler, la structure solide se reformant sous cisaillement. Dans le régime liquide, quelle que soit l'origine de la boue, le comportement se modélise par une loi de puissance tronquée dont les paramètres augmentent avec la concentration solide. On démontre finalement que les comportements rhéologiques des boues résiduaires sont tous similaires entre eux, tant que le matériau ne sédimente pas.

Mots-clé : boue résiduaire, concentration, seuil de contrainte, thixotropie

1. Introduction

Face à l'augmentation croissante de la production de boues résiduaires, la gestion économique des filières de traitement est désormais au centre de tous les débats. Les boues doivent être efficacement mélangées, transportées, stockées ou déshydratées. Aussi, la conception des équipements permettant toutes ces opérations doit prendre en compte les caractéristiques mécaniques des boues.

Cependant, les boues sont souvent perçues comme une mixture complexe difficile à caractériser : bien que de nombreux travaux aient été publiés sur le sujet [1-4], il n'existe encore aucun consensus quant à la définition d'un comportement général qui apparaît fortement dépendant des traitements biologiques subis [5].

En nous appuyant sur une nouvelle technique de reconstruction instantanée du profil des vitesses [6] et sur les concepts de compétition entre structuration et déstructuration sous cisaillement [7] et de thixotropie [8], nous avons défini précisément le comportement rhéologique des boues résiduaires dans les régimes transitoire et permanent. Quelle que soit la nature et l'origine de la boue, dès l'instant où aucune sédimentation n'a lieu, ce sont qualitativement les mêmes mécanismes qui entrent en jeu.

2. Matériel et méthodes

Des boues issues de plusieurs stations d'épuration de l'Eure (boues liquides) et de l'Allier (boues pâteuses) ont été utilisées. Par ailleurs, les boues pâteuses ont également été diluées pour élargir l'éventail d'échantillons à différentes concentrations tout en s'affranchissant de la variation de la composition de la matière sèche.

Un rhéomètre Paar Physica MCR 300 équipé d'une géométrie Couette à large entrefer ($R_{interne} = 12.5 \text{ mm}$, $R_{externe} = 19.5 \text{ ou } 55 \text{ mm}$, h = 70 mm) a été utilisé. Les surfaces sont rugueuses pour éviter le glissement [9].

Le protocole expérimental utilisé, décrit en détail dans [6], consiste à reconstruire le profil de déformation instantané à l'intérieur de l'échantillon lorsqu'il est soumis à une contrainte, à partir d'une série de tests similaires, d'intensité variable mais inférieure à la contrainte initiale. Cette méthode, validée par IRM, s'appuie sur la décroissance de la contrainte avec le carré du rayon : la vitesse locale à une distance donnée du mobile pour une contrainte appliquée est égale à la vitesse locale au voisinage du mobile pour une contrainte inférieure, telle que :

$$\tau = \frac{M_0}{2\pi L \cdot R_0^2} = \frac{M_1}{2\pi L \cdot R_1^2}$$
(1)

Après avoir été préalablement homogénéisé en le cisaillant à 12 tours par seconde pendant 20 minutes, pour chaque test élémentaire, le matériau a d'abord été précisaillé à 8 tours par seconde pendant 2 minutes, puis laissé au repos pendant 1 minute avant d'être soumis à une contrainte constante pendant 20 minutes. Pour limiter l'évaporation, la géométrie était protégée par un capot hermétique et la comparaison des niveaux de contrainte pendant le précisaillement a permis de vérifier qu'aucun effet perturbateur ne venait biaiser la mesure.

Parce que la déformation n'est pas homogène dans une géométrie à large entrefer, on utilisera essentiellement

l'angle de rotation comme variable explicative plutôt que la déformation.

3. Résultats et discussion

Quelle que soit la nature de la boue, on observe qualitativement la même réponse lorsque le matériau est soumis à une contrainte constante, (fig. 1). Durant les premiers instants, la boue se déforme de manière homogène sur la totalité de l'échantillon. Les lignes parallèles indiquent un comportement viscoélastique linéaire : en divisant les courbes $\varphi(r,t)$ par $\varphi(r_0,t)$, on obtient une unique courbe, ce qui signifie :

$$\varphi(r,t) = g(r) \cdot f(t) \Leftrightarrow \frac{\varphi}{\tau} = f(t)$$
(2)



Figure 1 : Angle de déformation à l'intérieur d'une géométrie Couette à large entrefer et son évolution au cours du fluage pour une boue liquide à 1.5% de matière sèche.

Lorsque l'angle de rotation dépasse localement une valeur critique, une transition brutale, qui apparaît d'autant plus tôt que la contrainte appliquée est forte, se produit : le régime n'est plus linéaire. Ensuite, le matériau se scinde en deux parties (fig. 2) : à proximité du mobile, le matériau s'écoule en régime permanent tandis que la vitesse de rotation diminue progressivement dans l'autre partie.

A ce stade, si on calcule le gradient de vitesse à partir des données issues des mesures de fluage, le modèle rhéologique définissant le comportement des boues est un modèle de Herschel-Bulkley dont le seuil est une fonction croissante du temps de cisaillement, (fig. 3). Ce seuil tend vers une asymptote égale à la contrainte correspondant à la limite entre la zone où l'écoulement est homogène et la zone où la vitesse de rotation diminue. Le comportement rhéologique des boues résiduaires habituellement défini par un modèle de Herschel-Bulkley n'est donc qu'un comportement apparent, dépendant des conditions expérimentales, essentiellement le temps de cisaillement, et qui inclut des effets temporels liés à la restructuration du matériau.



Figure 2 : Profil de vitesse et son évolution pendant le cisaillement à l'intérieur d'une géométrie Couette à large entrefer pour une boue pâteuse à 4.4% de matière sèche.



Figure 3 : Evolution du seuil de contrainte extrapolé d'un modèle de Herschel-Bulkley en fonction de la durée de cisaillement pour une boue à 7% de matière sèche.

On observe donc successivement au sein de l'entrefer une déformation homogène de la structure du matériau qui se rompt ensuite, mais qui progressivement se reconstruit si la contrainte appliquée n'est pas suffisante. Cependant, lorsque la contrainte est suffisante, le matériau s'écoule. On peut donc définir trois zones à l'intérieur de l'entrefer : une première zone où le matériau est toujours viscoélastique linéaire, une zone limitée par un rayon critique où il est toujours visqueux dès que la structure s'est rompue (après un temps de cisaillement suffisamment long) et une zone intermédiaire où le matériau est d'abord viscoélastique solide avant de devenir temporairement un liquide visqueux qui se restructure pour redevenir solide. Il apparaît alors tout à fait logique de considérer que la déformation est simplement la somme d'un terme viscoélastique solide et d'un terme visqueux, tous deux associés à un poids λ dépendant de l'état de la structure, valant 0 lorsque la structure est intacte et 1 lorsqu'elle est totalement rompue :

$$\varphi(t,r) = (1 - \lambda(t,r)) \cdot \varphi_{v-e} + \lambda(t,r) \cdot \varphi_{v}$$
(3)

Un modèle de Kelvin-Voigt s'ajuste parfaitement aux mesures de fluages aux faibles contraintes tandis que la contribution visqueuse se modélise par une droite en fonction du temps. Pour une contrainte fixée, l'équation (3) s'écrit :

$$\varphi(t) = \frac{\tau}{G} \cdot (1 - \lambda(t)) \cdot (1 - e^{(-\alpha t)}) + \lambda(t) \cdot k(\tau) \cdot t \quad (4)$$

Sur l'ensemble des boues testées, l'expérience montre que le paramètre de structure peut se représenter sous la forme approchée (fig.4) :

$$\lambda(t) = \frac{1 - \exp(-\mu t)}{\left(t/t_0\right)^n + \exp(-\mu t)}$$
(5)



Figure 4 : Evolution du paramètre de structure défini par l'équation (5) en fonction de la contrainte appliquée pour une boue à 6% de matière sèche.

Les paramètres de l'équation (5) varient avec l'intensité de la contrainte, μ est croissant tandis que *n* est décroissant et vaut 0 lorsque la boue est parfaitement déstructurée.

Ainsi, pour toute contrainte appliquée, on ne peut définir un gradient de vitesse de cisaillement constant que lorsque le facteur indicateur de l'état de la structure vaut 1. Pour les autres cas, le gradient est une fonction décroissante qui nous ramène à la figure 3 avec un seuil de contrainte qui augmente avec le temps de cisaillement. Il n'est donc possible de définir un comportement en régime permanent qu'au delà de la contrainte critique τ_c

à laquelle est associée un gradient de vitesse de cisaillement critique qui est la plus petite valeur pour laquelle le paramètre λ vaut 1.

Finalement, le comportement des boues résiduaires se définit donc comme suit :

- en dessous d'une déformation critique, γ_c , le matériau se comporte comme un solide viscoélastique linéaire,
- au delà de γ_c, le matériau commence à s'écouler mais le gradient de vitesse de cisaillement est une fonction décroissante du temps si la contrainte appliquée est insuffisante, inférieure à τ_c,
- pour des contraintes supérieures à τ_c, le gradient de vitesse est constant, avec une limite basse égale à γ_c: la boue s'écoule en régime permanent.

Dans toute la suite, on se placera au delà de τ_c . Dans ces conditions, l'équation (4) devient simplement :

$$\varphi(t) \approx k(\tau) \cdot t \Leftrightarrow \dot{\varphi} = k(\tau) \tag{6}$$

Ce qui nous amène, tous calculs faits, à définir la vitesse linéaire au sein de l'entrefer en fonction du rayon sous la forme :

$$v(r) = a \cdot r^{-m} + b \cdot r \tag{7}$$

La loi de comportement associée à l'équation (7) est une loi de puissance, tronquée car uniquement valide pour des contraintes supérieures à τ_c , c'est à dire lorsque le gradient de vitesse est supérieur à $\dot{\gamma}_c$:

$$\tau = \frac{\tau_c}{\dot{\gamma}_c^n} \cdot \dot{\gamma}^n \tag{8}$$

Selon la consistance de la boue, les valeurs de τ_c , $\dot{\gamma}_c$ évoluent avec la concentration solide. Pour une composition de la matière sèche fixée, c'est à dire avec des échantillons dilués, la contrainte et le gradient critiques sont des fonctions croissantes de la concentration, valables uniquement au delà d'une concentration critique en deçà de laquelle la boue sédimente tandis que *n* reste constant :

$$\tau_{c} = \alpha \cdot (\phi - \phi_{0})^{\beta}$$

$$\dot{\gamma}_{c} = a \cdot (\phi - \phi_{0})^{b}$$
(9)

Ces résultats sont valables pour tous les types de boue que nous avons testés. Quantitativement, cependant, des différences apparaissent : l'indice de puissance de la loi de comportement, n, est d'autant plus élevé que la boue est minéralisée. On obtient par exemple 0.36 pour une boue dont la fraction volatile, c'est à dire le ratio entre la matière minérale et la matière sèche (organique plus minérale) est égale à 0.5, et 0.24 pour une fraction volatile égale à 0.3. De même, ϕ_0 et les autres paramètres de l'équation (9) sont d'autant plus petits que la boue est minéralisée. Ces résultats sont logiques dans la mesure où pendant la fermentation, l'activité des micro-organismes qui consomment de la matière organique conduit à la dégradation des macromolécules en molécules plus petites et en gaz. Plus la boue est minéralisée, moins elle contient de macromolécules lourdes et de chaînes ramifiées [10]; les enchevêtrements sont moins nombreux et la tendance à la sédimentation plus faible.



Figure 5 : Evolution des paramètres de la loi de comportement définie par l'équation (6) en fonction de la concentration pour une boue dont la composition est qualitativement fixée.

Ce comportement général des boues résiduaires, quelle que soit la concentration (tant qu'on n'observe pas de sédimentation), signifie qu'il existe un seuil de contrainte, même aux très faibles concentrations : les comportements rhéologiques des boues résiduaires sont tous similaires entre eux, seules les valeurs des paramètres changent avec la concentration et la composition.

4. Conclusion

Le comportement rhéologique des boues résiduaires à plusieurs concentrations a été étudié en utilisant une nouvelle technique de reconstruction du profil des vitesses. Il s'avère que pour tous les échantillons, quelle que soit la contrainte appliquée, le comportement est d'abord viscoélastique linéaire tant que la déformation reste inférieure à une déformation critique. Au delà, le

matériau commence à s'écouler mais se restructure progressivement si le gradient de vitesse de cisaillement est insuffisant pour déstructurer complètement la boue. Cette limite est liée à une contrainte seuil au delà de laquelle la boue s'écoule en régime permanent. Le comportement est alors bien défini par une loi de puissance tronquée dont les paramètres augmentent en fonction de la concentration, avec une borne inférieure qui est la concentration minimale en deçà de laquelle la boue sédimente. Ces paramètres sont également influencés par la composition de la boue : plus celle-ci est organique, avec des molécules à longues chaînes, plus difficile sera la mise en écoulement.

5. Bibliographie

[1] Campbell, H.W., Crescuollo, P.J. The use of rheology for sludge characterization. Wat. Sci. Tech., 14, 475-489 (1982).

[2] Baudez, J.C., Coussot, P. Rheology of aging, concentrated, polymeric suspensions – Application to pasty sewage sludges. J. Rheol., 45, 5, 1123-1139 (2001).

[3] Chaari, F., Racineux, G., Poitou, A., Chaouche. Rheological behavior of sewage sludge and straininduced dewatering. Rheol. Acta, 42, 273-279 (2003).

[4] Tixier, N., Guibaud, G., Baudu, M. Towards a rheological parameter for activated sludge bulking characterization. Enzyme and Microbial Tech., 33, 292-298 (2003).

[5] Lotito, V., Spinosa, L., Mininni, G., Antonacci, R. The rheology of sewage sludge at different steps of treatment. Wat. Sci. Tech., 36, 11, 79-85 (1997).

[6] Baudez, J.C., Rodts, S., Château, X., Coussot, P. A new technique for reconstructing instantaneous velocity profiles from viscometric tests – Application to pasty materials. J. Rheol., 48, 1, 69-82 (2004).

[7] Mujumdar, A., Beris, A.N., Metzner, A.B. Transient phenomena in thixotropic systems. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 102, 157-178 (2002).

[8] Barnes, H.A. Thixotropy – A review, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 70, 1-33 (1997).

[9] Tabuteau, H., Baudez, J.C., Coussot, P. Mechanical characteristics and origin of wall slip in pasty biosolids. Rheol. Acta, 43, 168-174 (2004).

[10] Nielsen, P. H., Frolund, B., Keiding, K. Changes in the composition of extracellular polymeric substances in activated sludge during anaerobic storage. *Appl. Microbio. Biotech.*, 44, 823-830 (1996)

Rhéophysique des matériaux granulaires cohésifs

François Chevoir¹, Pierre Rognon^{1,2}, Jean-Noël Roux¹ et Mohamed Naaïm²

1. Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil, UMR LCPC-ENPC-CNRS, Institut Navier, Champs sur Marne 2. CEMAGREF, Saint-Martin d'Hères

Résumé : Nous étudions par dynamique moléculaire la loi de comportement d'écoulements denses de grains cohésifs. Nous considérons un modèle simple de cohésion, prenant en compte la force maximale d'attraction entre grains. L'étude détaillée du cisaillement homogène d'une couche granulaire met en évidence une dépendance simple du frottement effectif en fonction de l'état de cisaillement et de l'intensité de la cohésion. A forte cohésion, les grains s'agglomèrent, le matériau se dilate, et son frottement interne augmente. Dans le cas d'un écoulement sur une pente, l'augmentation du frottement avec la cohésion, d'autant plus sensible près de la surface libre, provoque la formation d'un écoulement bouchon et une diminution notable du débit.

Mots-clé : Rhéophysique, Granulaire, Cohésion, Simulations numériques

1. Introduction

La compréhension des écoulements granulaires constitue un enjeu important tant en géophysique que dans l'industrie, pour prédire la propagation d'un écoulement à surface libre sur une topographie complexe ou la coulabilité dans un silo [1]. Un objectif majeur des études rhéophysiques est de déterminer les lois rhéologiques, et leur origine à l'échelle des grains et de leurs interactions. Notre exposé est limité à des assemblées de grains assez gros plongés dans un fluide interstitiel pas trop visqueux, de sorte que les grains n'interagissent que par contact direct [2]. Par ailleurs, nous nous intéressons aux écoulements denses, régime intermédiaire entre celui des déformations quasi-statiques de la mécanique des sols et celui des écoulements collisionnels décrits par la théorie cinétique des gaz denses. La compréhension des écoulements denses de grains secs a été récemment un sujet de recherche actif [3,4,5]. Les expériences sur matériaux modèles et les simulations numériques discrètes dans des géométries simples ont constitué les deux voies d'étude pour identifier et mesurer des caractéristiques robustes et reproductibles et isoler les influences déterminantes. Ainsi, pour des grains rigides quasi-monodisperses de diamètre moyen d et masse volumique ρ_p soumis à une pression P et à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, l'analyse dimensionnelle montre que l'état de cisaillement dépend d'un nombre sans dimension appelé nombre inertiel :

$$I = \dot{\gamma} d \sqrt{\frac{\rho_p}{P}}.$$
 (1)

Dans le régime dense, la loi de comportement s'exprime par une dépendance approximativement linéaire du coefficient de frottement effectif $\mu^* = S / P$ (où *S* est la contrainte de cisaillement) en fonction de *I*, ce que l'on appelle *loi de frottement* :

$$\mu^{*}(I) = \mu^{*}_{\min} + bI, \qquad (2)$$

avec une saturation pour $I \ge 0.3$ (régime collisionnel). μ_{\min}^* et b dépendent des propriétés micromécaniques des grains, définissant un seuil d'écoulement $\mu_{\min}^* P$ et une viscosité apparente $bd\sqrt{\rho_p P}$. Cependant, dans divers industriels (manutention de problèmes poudres, tribologie...) et environnementaux (écoulements gravitaires de sols fins, non saturés, avalanches de neige...), les forces de cohésion entre grains ne peuvent plus être négligées. Elles sont classées en trois catégories selon leur origine physique. Tout d'abord, la présence de ponts liquides conduit à des forces capillaires [6,7] (sols non-saturés, neige humide...). Ensuite, le gel du pont liquide [8] ou le frittage de poudres [9] conduit à des ponts solides [10]. Enfin, l'adhésion directe entre la surface des grains associée aux forces de van der Waals est importante dans la matière finement divisée comme les poudres [11], l'argile ou le troisième corps en tribologie [12]. Il est bien connu que la cohésion affecte fortement les propriétés mécaniques d'un matériau granulaire [13,14]. La microstructure d'un empilement cohésif est extrêmement sensible à sa préparation [15]. Selon l'agitation dans la phase d'assemblage, l'échantillon est plus ou moins hétérogène du fait de la formation d'agrégats et cette structure lâche est mise en évidence dans les écoulements plastiques [16] ou lors de la compaction de l'échantillon [15,17]. La cohésion augmente fortement le seuil d'écoulement, comme cela a été démontré dans des expériences en tambour tournant [7,11,18-22] et dans des conduites verticales [20]. Dans le

régime collisionnel, l'agglomération des grains est bien décrite par une généralisation de la théorie cinétique [23]. Le régime dense intermédiaire est beaucoup moins bien compris. Dans le cas de particules de petites tailles comme les poudres, du fait de la forte influence du fluide interstitiel, le matériau granulaire transite directement d'un régime solide à un régime de suspension d'agrégats fragiles [11,24]. Mais le régime dense a été observé expérimentalement dans des neiges denses constituées de grains de quelques centaines de microns [25] ou avec des billes de verre humides [22] où des mouvements corrélés ont été mis en évidence. Nous avons étudié par simulation numérique les écoulements denses de matériaux cohésifs, poursuivant ainsi le travail entamé par d'autres équipes [20,26-30], en cherchant à préciser quantitativement les lois rhéologiques. Nous considérons des assemblées bidimensionnelles de disques, de diamètre moyen d (faible polydispersité $\pm 20\%$). Après avoir introduit le modèle de cohésion, nous discutons la loi de frottement mesurée en cisaillement homogène, puis les conséquences pour les écoulements sur une pente. Pour plus de détail, nous renvoyons à [31,32].

2. Modèle de cohésion

Les modèles de cohésion ajoutent à la force de répulsion usuelle une force attractive $N^a(h)$, fonction de l'interprénétration *h* entre grains, et dont la forme dépend de l'origine physique de la cohésion. Nous notons N(h) la force normale statique totale et h^c l'interpénétration d'équilibre (pour laquelle $N(h^c)=0$). Nous avons choisi le cas où la portée de la force d'attraction est nulle, et nous ne prenons pas en compte de phénomènes d'hystérésis. Nous avons choisi un modèle simple de cohésion [27,33] qui prend en compte la caractéristique principale des modèles de cohésion, à savoir la force attractive maximale N^c (Fig.1) :

$$N^{a}(h) = -\sqrt{4k_{n}N^{c}h} , \qquad (3)$$

où k_n est le coefficient de raideur normale du contact, choisi tel que l'interpénétration moyenne reste petite $(\leq 10^{-4} d)$. Les contacts sont par ailleurs caractérisés par un coefficient de restitution à cohésion nulle e = 0,1, un coefficient de frottement $\mu = 0,4$ et un coefficient de raideur tangentielle $k_t = k_n/2$. Ceci conduit à introduire un nombre sans dimension η qui mesure l'intensité de la cohésion. Ce nombre est le rapport entre la force attractive maximale N^c et la force normale moyenne Pddue à la pression :

$$\eta = \frac{N^c}{Pd}.$$
(4)

Selon cette définition, la transition entre un régime de faible cohésion et un régime de forte cohésion devrait intervenir pour η d'ordre unité.



Figure 1 : Modèle de cohésion.

3. Loi de frottement

En considérant une situation de cisaillement homogène stationnaire (cisaillement plan sans gravité), nous avons mesuré les dépendances du coefficient de frottement effectif μ^* en fonction des deux nombres sans dimension I et η , qui varient respectivement entre 10^{-2} et 0,3 et entre 0 et 100 (Fig.2a). Nous constatons que la loi de frottement mise en évidence pour les grains non cohésifs peut être étendue aux grains cohésifs :

$$\mu^{*}(I,\eta) = \mu^{*}_{\min}(\eta) + b(\eta)I.$$
 (5)



Figure 2 : Loi de frottement en présence de cohésion : (a) $\mu^*(\eta)$ pour différents *I*, (b) $\mu^*(\eta)$ (\Box) et $b(\eta)$ (O).

Les deux fonctions $\mu_{\min}^{*}(\eta)$ et $b(\eta)$ ont la même forme (Fig.2b). Sous un seuil de cohésion ($\eta \leq 10$), la cohésion n'affecte pas μ_{\min}^{*} ou b. Au-dessus du seuil, $\mu_{\min}^{*}(\eta)$ et $b(\eta)$ augmentent fortement. μ^{*} peut ainsi atteindre de grandes valeurs (≥ 2). Pour $\eta \geq 100$, le matériau se fracture. On trouvera dans [31] des informations complémentaires sur l'évolution de la structure du matériau. L'augmentation de la cohésion induit une dilatation, associée au développement d'hétérogénéités (croissance de vides séparant des amas de grains agglomérés), qui se traduit par une dépendance simple de la compacité en fonction de I et η . Il a été possible de relier ce comportement macroscopique à l'évolution de la microstructure du matériau.

4. Application au écoulements sur pente



Figure 3 : Ecoulement sur plan incliné ($H/d \approx 30$, $\theta = 25^{\circ}$) (a) Système simulé ($Bo_g = 150$), (b) Profil de vitesse ($Bo_g = 0$, 10, 60, 100).

Nous discutons maintenant les prédictions de cette loi de comportement pour un écoulement dense d'épaisseur H sur une pente rugueuse incliné de θ sous l'effet de la gravité g (la rugosité est constituée de grains jointifs identiques à ceux en écoulement - voir Fig.3a). Notant m la masse moyenne des grains, on préférera alors utiliser le nombre de Bond granulaire $Bo_g = N^c/(mg)$ [15,17,20] pour caractériser l'intensité de la cohésion. On observe un écoulement stationnaire et uniforme dans une certaine plage (θ ,H) dépendant de Bo_g . A l'intérieur de la couche en écoulement, la pression augmente avec la profondeur y mesurée depuis la surface libre selon $P(y) \approx mgy/d^2$. Audessus du seuil d'écoulement, le profil de vitesse v(y) est du même type que pour des grains non cohésifs [1-4]. Pour des grains cohésifs, l'influence de la cohésion augmente fortement près de la surface libre comme $\eta(y) \approx Bo_g / (y/d)$. En accord avec la forte augmentation du frottement effectif avec la cohésion, nous observons une forte diminution du débit et l'apparition d'une zone superficielle non cisaillée de largeur environ $(Bo_{a}/10) d$, alors que la couche profonde conserve un comportement de type non cohésif (Fig.3b). Cet effet significatif pour $Bo_g \ge 10$ est conforme à une autre étude [30]. Il est enfin possible de déduire de ces observations la loi de frottement et de la comparer avec celle mesurée en cisaillement homogène (Fig.4).



Figure 4 : Loi de frottement : comparaison entre plan incliné (!) et cisaillement homogène (O) pour différents *I* (a) 0,01, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1, (e) 0,2, (f) 0,3.

5. Conclusion

Nous souhaitons maintenant prendre en compte d'autres caractéristiques des matériaux granulaires cohésifs (portée des interactions, hystérésis, dissipation visqueuse dans les ponts liquides, ponts solides...) et de la géométrie d'écoulement (aspects tridimensionnels, parois latérales [34]). Par ailleurs, une comparaison avec des expérimentations est nécessaire. Des écoulements de neige dense en canal instrumenté ont mis en évidence un profil de type bouchon, la cohésion constituant une interprétation possible [32]. Des expériences sur matériaux modèles (billes de verre humide, poudres controllées dans le vide) seraient très utiles.

[1] Chevoir F., Azanza E., da Cruz F., Koval Jr G., Prochnow M., Rognon P., Coussot Ph., Moucheront P., Roux J.N. et Tocquer L., Ecoulements granulaires : physique et applications, in *Rhéologie des pâtes et des milieux granulaires*, Collection Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chausées, Paris (2006).

[2] Roux J.-N. et Chevoir F., Simulations numériques discrètes et comportement mécanique des matériaux granulaires, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 254,109-138 (2005).

[3] da Cruz F., Prochnow M., Azanza E., Ragouilliaux A., Tocquer L., Moucheront P., Roux J-N., Coussot Ph. et Chevoir F., Ecoulements denses de grains secs sur plan incliné, *Actes des Journées Sciences de l'Ingénieur du LCPC*, 541-546, Paris (2003).

[4] GDR MIDI, On dense granular flows, *European Physics Journal E*, 14, 341-365 (2004).

[5] da Cruz F., Emam S., Prochnow M., Roux J-N. et Chevoir F., Rheophysics of dense granular flows: Discrete simulation of plane shear flows, *Physical Review E*, 72, 021309 (2005).

[6] Pitois O., Assemblée de grains lubrifiés : Elaboration d'un système modèle expérimental et étude de la loi de contact. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (1999).

[7] Bocquet L., Charlaix E. et Restagno F., Physics of humid granular media, *Comptes Rendus Physique*, 3, 207-215 (2002).

[8] Hatzes A.P., Briges F., Lin D.N.C. et Sachtje S., Coagulation of particules in Saturn's rings: measurements of the cohesive force of water frost, *Icarus*, 89, 113-121 (1991).

[9] Miclea C., Tanasoiu C., Miclea C.F., Sima F.N. et Cioangher M., Influence of forming pressure of compacted powders on densification of sintered body, *Actes de la Conférence Powders and Grains 2005*, éditée par R. Garcia-Rojo, H.J. Herrmann et S. McNamara, Balkema, Leiden, The Netherlands, 655-658 (2005).

[10] Delenne J-Y., Said El Yousoufi M.et Benet J-C., Comportement mécanique et rupture de milieux granulaires cohésifs, *Comptes Rendus Mécanique*, 330, 1-8 (2002).

[11] Castellanos A., Valverde J.M., Perez A.T., Ramos A. et Watson P.K., Flow regimes in fine cohesive powders, *Physical Review Letters*, 82, 1156-1159 (1999).

[12] Iordanoff I., Sève B., et Berthier Y., Solid third body analysis using a discrete approach : influence of adhesion and particle size on the macroscopic behavior of the contact, *Journal of Tribology*, 124, 530-538 (2002).

[13] Nedderman R.M., *Statics and kinematics of granular materials* (Cambridge University Press, 1992).

[14] Chateau X., Moucheront P. et Pitois P., Micromechanics of unsaturated granular media, *Journal of Engineering Mechanics*, 128, 856-863 (2002).

[15] Gilabert F.A., Roux J-N. et Castellanos A., Structural changes and plasticity in loose cohesive granular packing. *Actes de la Conférence Powders and Grains 2005*, éditée par R. Garcia-Rojo, H.J. Herrmann et S. McNamara, Balkema, Leiden, The Netherlands, 541-545 (2005).

[16] Tomas J., Fundamentals of cohesive powder consolidation and flow, *Granular Matter*, 6, 75-86 (2004).

[17] Wolf D.E., Unger T., Kadau D. et Brendel L., Compaction of cohesive powders, *Actes de la Conférence Powders and Grains 2005*, éditée par R. Garcia-Rojo, H.J. Herrmann et S. McNamara, Balkema, Leiden, The Netherlands, 525--535 (2005).

[18] Fraysse N., Thomé H., et Petit L., Humidity effect on the stability of sandpile, *European Physics Journal B*, 11, 615, (1999).

[19] Valverde J.M., Castellanos A. et Ramos A., Avalanches in fine, cohesive powders, *Physical Review E*, 62, 6851-6861 (2000).

[20] Nase S.T., Vargas W.L., Abatan A. et McCarthy J.J., Discrete characterization tools for cohesive granular material, *Powder Technology*, 116, 214-223 (2001).

[21] Samandani A. et Kudrolli A., Angle of repose and segregation in cohesive granular matter, *Physical Review E*, 64, 1-9 (2001).

[22] Tegzes P., Vicsek T. et Schiffer P., Avalanche dynamics in wet granular materials, *Physical Review Letters*, 89, 1-4 (2002).

[23] Kim H et Arastoopour H., Extension of kinetic theory to cohesive particule flow, *Powder Technology*, 122, 83-94 (2002).

[24] Castellanos A., Valverde J.M. et Quintanilla M.A.S., Aggregation and sedimentation in gas-fluidized beds of cohesive powders, *Physical Review E*, 64, 041304 (2001).

[25] Bouchet A., Naaïm M., Ousset F., Bellot H. et Cauvard D., Experimental determination of constitutive equations for dense and dry avalanches : presentation of the set-up and first results, *Surveys in Geophysics*, 24, 525-541 (2003).

[26] Mei R., Shang H., Walton O., et Klausner J., Concentration non-uniformity in simple shear flow of cohesive powders, *Powder Technology*, 112, 102-110 (2000).

[27] Radjai F., Preechawuttipong I. et Peyroux R., Cohesive granular texture, *Actes de la Conférence Continuous and discontinuous modelling of cohesive frictional materials*, éditée par P.A. Vermeer, S. Diebels, W. Ehlers, H.J. Herrmann, S. Luding et E. Ramm, Springer-Verlag, Berlin, 148-159 (2001).

[28] Weber M.W., Hoffman D.K. et Hrenya C.M., Discreteparticle simulations of cohesive granular flow using a squarewell potential, *Granular Matter*, 6, 239-254 (2004).

[29] Iordanoff I., Fillot N., et Berthier Y., Numerical study of a thin layer of cohesive particles under plane shearing, *Powder Technology*, 159, 46-54 (2005).

[30] Brewster R., Grest G.S., Landry J.W. et Levine A.J., Plug flow and the breakdown of Bagnold scaling in cohesive granular flows, *Physical Review E*, 72, 061301 (2005).

[31] Rognon P., Roux J-N., Wolf D., Naaïm M. et Chevoir F., Rheophysics of cohesive granular materials, *Europhysics Letters*, 74, 644-650 (2006).

[32] Rognon P., *Rhéologie des matériaux granulaires cohésifs -Application aux avalanches de neige dense*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (2006).

[33] Matuttis H.G. et Schinner A., Particule simulation of cohesive granular materials, *International Journal of Modern Physics C*, 12, 1011-1021 (2001).

[34] Jop P., Forterre Y. et Pouliquen O., A constitutive law for dense granular flows, *Nature* 441, 727-730 (2006).

Rhéologie des milieux granulaires denses vibrés et analogies moléculaires

Ph. Marchal, L. Choplin

Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes, GEMICO - ENSIC, 1, rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy, France.

Résumé : Ce travail présente un modèle structurel, de type "volume libre", visant à décrire le comportement rhéologique de milieux granulaires denses vibrés sur la base d'interactions granulaires élémentaires de type "stick-slip". Il permet de décrire avec précision l'évolution de la viscosité avec la vitesse de cisaillement, la contrainte frictionnelle, la fréquence et l'énergie de vibration, la pression granulaire, la durée de vie du réseau de contacts, le volume libre des grains et prédit l'existence d'un principe de superposition "temps - température granulaire".

Mots clés : Rhéologie; vibrations; milieux granulaires denses; superposition "temps-température granulaire".

1. Introduction

A l'aide d'un nouveau prototype de cellule à poudre [1, 2], implantée sur un rhéomètre à contrainte imposée, nous avons montré que les milieux non-cohésifs granulaires denses vibrés se comportent comme des fluides condensées nonnewtoniens visco-élastiques et présentent des analogies très étroites avec les milieux moléculaires proches de leur transition vitreuse [3, 4]. En particulier, l'émergence d'un comportement newtonien aux faibles gradients de vitesse et l'existence d'un principe de superposition "temps température granulaire", théoriquement prédits par le modèle proposé, ont été confirmés par l'expérience. La température granulaire, qui peut être vue comme le paramètre qui gouverne la fréquence d'exploration des configurations accessibles du réseau de contact, est contrôlée ici par la fréquence et l'énergie des vibrations.

Par hypothèse, nous supposerons que l'intensité des vibrations et du cisaillement sont telles que les échantillons demeurent dans un état suffisamment dense pour que le transport des contraintes soit assuré par le réseau de contact inter-granulaire, à l'instar des modèles non-locaux [5, 6], via des interactions élastiques ou frictionnelles. Par conséquent, la composante collisionnelle du transfert de quantité de mouvement sera négligée.

2. Modèle

2.1 Sans vibrations

En l'absence de vibrations, les force de friction coulombiennes F_f assurent la métastabilité des empilement granulaires tant que la force tangentielle F_t entre deux grains n'excède pas $F_f = \mu_f F_n$ où F_n est la force normale entre deux grains et μ_f le coefficient de friction. Dans une telle situation, le réseau de contact est statique tant que $F_t < F_f$ et l'échantillon se comporte comme un solide hookéen tel que $F_t = F_e = k_e x$, où x est le déplacement entre deux couches de grains adjacentes et k_e la constante d'élasticité. La condition de métastabilité devient :

$$F_t = F_e < \mu_f F_n \quad \text{avec} \quad x < x_c \tag{1}$$

où x_c est le déplacement critique correspondant à la force tangentielle maximum F_t^{max} au-delà de laquelle le glissement entre grains apparaît. Ainsi, F_t^{max} est nécessairement égal à la force de friction F_f :

$$F_t = F_t^{max} = F_f = \mu_f F_n \quad \text{avec} \quad x > x_c \tag{2}$$

Les comportements hookéen et coulombien ne sont pas indépendants puisque la transition entre le régime élastique et le régime frictionnel se produit pour $F_t = F_t^{max} = F_e^{max} = F_f$; il vient :

$$F_e^{max} = k_e x_c = F_f \implies k_e = F_f / x_c$$
(3)

Par ailleurs, le déplacement local x est relié à la déformation macroscopique γ et à la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$, en régime permanent, par la relation:

$$\gamma = x/d = \dot{\gamma} t \quad \Rightarrow \quad \gamma_c = x_c/d = \dot{\gamma} t_c \tag{4}$$

où *d* est la distance entre deux couches adjacentes de grains et t_c le temps nécessaire pour atteindre la déformation critique γ_c , correspondant à l'apparition du régime frictionnel, lorsque la vitesse de déformation est $\dot{\gamma}$. En d'autres termes :

$$t_c^{-1} = \dot{\gamma} / \gamma_c \tag{5}$$

est la fréquence de réorganisation du réseau de contacts induite par le cisaillement.

2.2 Sous vibrations

Les vibrations considérées sont de type sinusoïdale d'amplitude A et de fréquence f. En première approximation, leur énergie E_v est celle de l'oscillateur harmonique de masse m égale à celle des échantillons, soit :

$$E_{v} = m \left(2\pi f\right)^{2} A^{2} / 2 \tag{6}$$

L'apport d'énergie mécanique, sous forme de vibrations, induit une réorganisation additionnelle, de nature brownienne [7, 8, 9], du réseau de contacts à la fréquence $f_b = f p(v_f > v_f^*)$, où $p(v_f > v_f^*)$ est la probabilité qu'un grain possède un volume libre v_f supérieur à un volume libre minimum v_f^* permettant la réorganisation du réseau de contacts avec ses plus proches voisins. En considérant une distribution de Boltzmann du volume libre [10, 11, 12], cette probabilité est obtenue par intégration de la fonction de distribution $\rho(v_f) = (\xi/\overline{v}_f) \exp(-\xi v_f/\overline{v}_f)$, il vient :

$$f_b = f \int_{v_f^*}^{\infty} \rho(v_f) dv_f = f \exp(-\xi v_f^* / \overline{v}_f)$$
(7)

où ξ is est un facteur de recouvrement des volumes libres des grains et $\overline{v}_f = V_f / N$ le volume libre moyen par grain, N étant le nombre total de grains et V_f le volume libre total défini par :

$$V_f = N\overline{v}_f = V - V_p - V_i = V\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)$$
(8)

où V est le volume total du système, $V_p = Nv_p$ le volume total de particules et V_i le volume interstitiel. $\phi = Nv_p/V$ et $\phi_m = Nv_p/(V-V_f)$ sont, respectivement, la fraction volumique et la fraction volumique d'empilement maximum des particules de volume v_p .

Les deux processus de réorganisation étant indépendants, la fréquence de réorganisation totale λ^{-1} est égale à la somme des fréquences t_c^{-1} et f_b :

$$\lambda^{-1} = \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c} + f_b \tag{9}$$

En d'autres termes, λ est la durée de vie moyenne du réseau de contacts, lorsque l'échantillon est soumis à un cisaillement sous vibrations. Ainsi, le milieu granulaire peut être vu comme un réseau élastique temporaire et l'impulsion transmise par grain *i* est égale à l'intégrale de F_e sur la durée de vie λ :

$$i = \int_{0}^{\lambda} F_{e}(t) dt = \int_{0}^{\lambda} k_{e} d\dot{\gamma} t dt = \frac{k_{e} d\dot{\gamma} \lambda^{2}}{2}$$
(10)

La contrainte de cisaillement σ est égale au flux d'impulsion à travers l'élément de surface $\Delta x \Delta z$, entre deux couches adjacentes, en mouvement relatif dans la direction x, séparées d'une distance $\Delta y = d$:

$$\sigma = i \frac{n \Delta x \Delta y \Delta z}{\lambda \Delta x \Delta z} = \frac{n k_e d^2 \dot{\gamma} \lambda}{2} = G \dot{\gamma} \lambda \qquad (11)$$

où *n* est le nombre de grains par unité de volume et $G = nk_e d^2/2$. L'expression de la viscosité en régime permanent est alors :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{G}{f_b + \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c}} = \frac{\eta_o}{1 + \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c f_b}} = \frac{\sigma_f}{\gamma_c f_b + \dot{\gamma}} \quad (12)$$

avec $G = f_b \eta_o = \sigma_f / \gamma_c$

Ainsi, le modèle prédit un comportement nonnewtonien des milieux granulaires denses vibrés, borné par deux régimes d'écoulement :

- si $\dot{\gamma} \gg \gamma_c f_b$, $\sigma \to \sigma_f$: la <u>contrainte</u> devient indépendante de la vitesse de cisaillement, le régime est coulombien et σ_f est la contrainte frictionnelle.

- si $\dot{\gamma} \ll \gamma_c f_b$, $\eta \to \eta_o$: la <u>viscosité</u> devient indépendante de la vitesse de cisaillement, le régime est newtonien et η_o est la viscosité de plateau. A l'instar des milieux moléculaires, le régime newtonien apparaît dès que le mouvement brownien devient plus efficace que le cisaillement en termes de réorganisation spatio-temporelle des particules. Par ailleurs, la viscosité de plateau est liée à la contrainte frictionnelle puisque $\sigma_f = \gamma_c f_b \eta_o$. Ainsi, l'interdépendance des comportements hookéen et coulombien en l'absence de vibrations (eq. 3), est remplacée par une interdépendance des régimes newtonien et coulombien en présence de vibrations.

2.3 Effet de la fréquence et de l'énergie

En combinant les équations (7) et (12), on obtient :

$$\eta_o = \frac{G}{f} \exp\left(\frac{\xi v_f^*}{\overline{v}_f}\right) \tag{13}$$

Ainsi, le modèle prédit une évolution en 1/f de la viscosité de plateau, modulée par le facteur de Boltzmann. D'un point de vue expérimental, le contrôle de f est aisé alors que \overline{v}_f est difficile à évaluer. Dans les théories moléculaires de volume libre, cette difficulté est contournée en postulant une relation linéaire entre \overline{v}_f et la température T du système, expérimentalement accessible. Il vient :

$$\eta_o \propto \exp\left(\frac{\xi v_f^*}{\overline{v}_f}\right) \propto \exp\left(\frac{B}{T - T_o}\right)$$
 (14)

où *B* est une constante et T_o la température à laquelle la viscosité diverge et qui est parfois assimilée à la température de transition vitreuse. L'équation (14) est connue sous le nom d'équation de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). La même approche peut être transposée aux milieux granulaires en exprimant \overline{v}_f

en fonction de E_v aisément accessible (eq. 6).

Dans un premier temps, \overline{v}_f peut être exprimé en fonction de l'énergie potentielle gravitationnelle d'une poudre confinée dans une cellule de mesure cylindrique de section *S*. La hauteur d'échantillon *H* dépend de sa densité apparente :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{SH} \tag{15}$$

Son énergie potentielle totale E_{pot} s'obtient en intégrant $dE_{pot} = ghdm$ entre le fond du cylindre et H, dm étant la masse d'échantillon conprise etnre les hauteurs h and h+dh (0 < h < H); il vient :

$$E_{pot} = \int_{0}^{H} gh \rho S dh = \int_{0}^{H} gh \frac{m}{SH} Sdh = \frac{1}{2}mgH$$
(16)

La section S étant constante, E_{pot} est proportionnelle au volume d'échantillon $V = S \times H = 2SE_{pot} / mg$. En combinant les équations (8) et (16), on obtient :

$$\overline{v}_{f} = \frac{2SE_{pot}}{mgN} - (V_{p} + V_{i}) = \frac{2SE_{pot}}{mgN} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{m}}\right)$$
(17)

Dans un second temps, E_{pot} peut être reliée à l'énergie de vibration E_v . Considérons, tout d'abord, un milieu granulaire statique monodisperse de compacité maximum, qui est atteinte pour un réseau hexagonal compact ou cubique faces centrées. Son énergie potentielle est minimum et son volume libre est nul, le volume interstitiel n'étant pas "libre" puisque, par définition, il n'est pas accessible. On a :

$$\phi = \phi_m = 0.74, \ E_{pot} = E_o, \ \overline{v}_f = 0 \tag{18}$$

Si on créé du volume libre au sein d'un tel système on augmente nécessairement son énergie potentielle et, sur la base de l'équation (17), on a :

$$\phi < \phi_m, \ E_{pot} > E_o, \ \overline{v}_f = \alpha(E_{pot} - E_o) \tag{19}$$

En pratique, les échantillons manipulés sont généralement désordonnés et caractérisés par une fraction volumique d'empilement aléatoire dense de l'ordre 0.64, une énergie potentielle supérieure à E_o et un volume libre non-nul, de sorte que :

$$\phi = \phi_{ac} \cong 0.64, \ E_{pot} = E_{ac}, \ \overline{v}_f = \alpha (E_{ac} - E_o) \quad (20)$$

Si un tel système est vibré, le volume libre préexistant sera redistribué au sein du milieu et du volume libre additionnel sera éventuellement créé grâce aux vibrations. En raison du caractère inélastique des collisions intergranulaires, seule une fraction εE_{ν} de l'énergie de vibration contribuera à cette création en augmentant E_{pot} (eq. 17), il vient :

$$\phi < \phi_{ac}, E_{pot} = \varepsilon E_v + E_{ac}, \overline{v}_f = \alpha (\underbrace{\varepsilon E_v + E_{ac}}_{E_{pot}} - E_o)$$
(21)

Pour finir, si \overline{v}_f est remplacé par l'expression (21) dans l'équation (13), on obtient une expression rigoureusement analogue à l'équation VFT (14), l'énergie thermique étant remplacée par l'énergie potentielle gravitationnelle qui apparaît comme le paramètre de contrôle du volume libre :

$$\eta_o \propto \exp\left(\frac{\zeta v_f^*}{\overline{v}_f}\right) \propto \exp\left(\frac{\zeta v_f^*/\alpha}{E_{pot} - E_o}\right)$$
 (22)

La cohérence de l'équation (22) est facile à tester expérimentalement sous la forme :

$$f\eta_o = G \exp\left(\frac{\frac{\xi v_f^*}{\varepsilon \alpha}}{E_v + \frac{E_{ac} - E_o}{\varepsilon}}\right) = G \exp\left(\frac{E_a}{E_v + E_c}\right) (23)$$

où E_a et E_c sont deux paramètres ajustables. Il est important de noter que f et E_{ν} sont deux paramètres indépendants, puisqu'il est possible de faire varier l'un sans modifier l'autre, en ajustant la valeur de l'amplitude de vibration A. De plus, l'équation VFT est connue pour être équivalente à l'équation WLF (Williams-Landel-Ferry) relative au pricipe de superposition temps-température [13]. Par conséquent, en cohérence avec l'approche "volume libre" que nous avons utilisée, le modèle prédit l'existence d'un principe de superposition "tempstempérature granulaire". Ce principe a été effectivement confirmé par l'expérience, en régime permanent et en spectroscopie mécanique [4], via l'obtention de courbes maîtresses construites, comme pour les milieux moléculaires, à l'aide de facteurs de glissement a_{Tgr} relatifs à un rhéogramme de référence, réalisé à une fréquence ou une énergie données, tels que :

$$a_{Tgr} = \frac{\eta_o}{\eta_o^{réf}} = \frac{f^{réf}}{f} \exp\left(\frac{E_a(E_v^{réf} - E_v)}{(E_v + E_c)(E_v^{réf} + E_c)}\right) (24)$$

2.4 Effet de la pression

D'après la loi de Coulomb, la contrainte frictionnelle σ_f est proportionnelle à la contrainte normale σ_n . Au sein d'un échantillon, σ_n est générée via la pression granulaire *P* qui peut être décomposée en deux termes tels que :

$$P = P_{\acute{e}chantillon} + P_{piston} = \rho gz + P_{piston}$$
(25)

 $P_{\acute{e}chantillon} = \rho gz$ est la contribution à la pression due à la masse d'échantillon au-dessus de la cote z, ρ sa masse volumique apparente (eq. 15) et P_{piston} est la contribution due à la présence d'un piston permettant de comprimer l'échantillon pour faire varier P sur une large plage de valeurs. En postulant une relation linéaire entre P et σ_n on obtient :

$$\sigma_{f} = \mu_{f} \sigma_{n} = \mu_{f} \chi P = \chi \mu_{f} (P_{piston} + \rho gz)$$
(26)

où est χ un facteur de proportionnalité. Dans la mesure où $\sigma_f = \gamma_c f_b \eta_o$ (eq. 12) la viscosité elle même est proportionnelle à la pression et est directement influencée par la masse d'échantillon contenu dans la cellule de mesure. Par conséquent, contrairement au milieux moléculaires, l'effet de la pression sur la viscosité ne peut pas être négligé mais doit être pris en compte comme un paramètre du premier ordre et les échantillons analysés doivent être pesés avec soin afin d'éviter toute erreur d'interprétation. En combinant les équations (12), (23) et (26) on obtient:

$$\sigma_f = a_\sigma P_{piston} + b_\sigma \implies \eta_o = a_\eta P_{piston} + b_\eta \qquad (27)$$

avec
$$a_{\sigma} = \chi \mu_f$$
 $a_{\eta} = \frac{a_{\sigma}}{\gamma_c f} \exp\left(\frac{E_a}{E_v + E_c}\right)$
 $b_{\sigma} = \chi \mu_f \rho gz$ $b_{\eta} = \frac{b_{\sigma}}{\gamma_c f} \exp\left(\frac{E_a}{E_v + E_c}\right)$

Expérimentalement, les prédictions du modèle relatives à l'influence de la pression sur les propriétés rhéologiques des échantillons sont faciles à évaluer à travers la linéarité des équations (27) et l'évolution de la pente a_{η} et de l'ordonnée à l'origine b_{η} avec la fréquence et l'énergie de vibration.

3. Conclusions

Ce modèle a été établi sur la base de trois lois fondamentales seulement, la loi de Hooke, la loi de Coulomb et la distribution de Boltzmann, sans hypothèse supplémentaire. En dépit de sa simplicité, il est à la fois descriptif, explicatif et prédictif en regard des comportements rhéologiques observés. En particulier, les équations (12), (13), (23), (24) et (27) présentent un accord remarquable avec les résultats des mesures [2, 3, 4, 7]. Par ailleurs, bien qu'ayant été développé indépendamment, ce modèle s'est avéré être très complémentaire des modèles non-locaux proposés par Pierre Mills *et al.* [5, 6]

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Alain Chérèque pour la fabrication de la cellule de mesure et la société TA Instruments, en la personne d'Aly Frank, pour son soutien financier. Nous remercions tout particulièrement Pierre Mills et François Chevoir pour les discussions amicales et néanmoins fructueuses que nous avons eues.

Références

[1] Marchal, Ph., L. Choplin, N. Smirani. United States Patent 6 971 262, December 6, (2005).

[2] Marchal Ph., N. Smirani, L. Choplin. Influence de la nature et de l'état de surface des grains sur le comportement rhéologique de matériaux granulaires vibrés. *Proc.* 39^{ème} Coll. Ann. du GFR, 89-92 (2004).

[3] Marchal Ph., L. Choplin. Eléments de physique statistique appliqués à la rhéologie des milieux granulaires non-cohésifs : le modèle du château de sables mouvants. *Rhéologie*, 5, 10-26 (2004).

[4] Marchal Ph., N. Smirani, L. Choplin. Rheology of dense-phase vibrated powders and molecular analogies. *Soumis à Journal of Rheology*.

[5] Mills, P., D. Loggia and M. Tixier. Model for a stationary dense granular flow along an inclined wall. *Europhys.Lett.*, 45, 733-738 (1999).

[6] Mills, P., F. Chevoir, F. da Cruz and P. Snabre. Rheology and structure of concentrated suspensions of non-Brownian hard spheres and jamming transition. *Proc.* 38^{ème} Coll. Ann. du GFR, 37-40 (2003).

[7] Marchal, Ph., A. Barois-Cazenave and L. Choplin. Modélisation structurale du comportement rhéologique de poudres modèles non cohésives. *Les Cahiers de Rhéologie*, XVI, 143-150 (1999).

[8] D'Anna, G. and G. Gremaud,. The jamming route to the glass state in weakly perturbed granular media. *Nature*, 413, 407-409 (2001).

[9] D'Anna, G., P. Mayor, A. Barrat, V. Loreta and F. Nori. Observing brownian motion in vibration-fluidized granular matter, *Nature*, 424, 909-912 (2003).

[10] Boutreux, T., and P. G. de Gennes. Compaction of granular mixtures: a free volume model. *Physica A*, 244, 59-67 (1997).

[11] Caglioti, E., A. Coniglio, H. J. Herrmann, V. Loreto and M. Nicodemi. Cooperative length approach for granular media. *Physica A*, 265, 311-318 (1999).

[12] De Gennes, P. G. Tapping on granular packs: a model based on local two-level systems. *J. Colloid and Interface Science*, 226, 1-4 (2000).

[13] Ferry J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. (2nd. ed., Wiley, New-York, 1970).

Approche par homogénéisation des caractéristiques rhéologiques d'une suspension de particules dans un fluide de Herschel-Bulkley.

X. Chateau et K. Luu Trung

Institut Navier - Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil UMR 113 LCPC-ENPC-CNRS 2 Allée Kepler, 77 420 Champs sur Marne

Résumé : Le comportement d'une suspension de particules indéformables dans un fluide de Herschel-Bulkley est étudié par une méthode d'homogénéisation à partir de la description des caractéristiques de ses constituants et de leurs interactions. Deux approches complémentaires sont présentées. On montre que si la suspension est isotrope à l'échelle macroscopique, elle se comporte pratiquement comme un fluide de Herschel-Bulkley de même indice d'écoulement que celui de la phase fluide. Différentes estimations du seuil et de la consistance sont proposées.

Mots-clé : Rhéologie, homogénéisation, suspension, particules, fluide de Herschel-Bulkley.

1. Introduction

A l'heure actuelle, il ne semble pas exister de méthodologie de formulation systématique bien établie, permettant d'élaborer un matériau possédant des caractéristiques particulières à partir de composants dont les propriétés sont connues. L'élaboration de ce type d'outil passe nécessairement par la mise au point de méthodes permettant de prévoir le comportement d'un matériau à partir de celui de ses constituants.

Une source importante de difficultés pour caractériser ou modéliser le comportement des suspensions provient du fait que l'on a en général à traiter d'un matériau multiéchelles contenant plusieurs constituants qui interagissent. Les méthodes de changement d'échelle paraissent donc tout à fait adaptées, ce type d'approche cherchant à identifier les propriétés macroscopiques du matériau modélisé comme un milieu continu à partir d'une description du comportement du fluide et des caractéristiques des particules.

Le travail présenté ici est une contribution visant à caractériser l'influence de l'ajout des particules non colloïdales dans un fluide à seuil. Pour cela, on s'intéresse au comportement de suspensions de particules indéformables infiniment résistantes suspendues dans un fluide de Herschel–Bulkley (fluide à seuil incompressible) et plus particulièrement à l'influence des particules sur la valeur du seuil et de la consistance à l'échelle macroscopique.

2. Homogénéisation du comportement

On considère un volume élémentaire représentatif (ver) de suspension occupant à l'instant considéré le

domaine Ω de frontière $\partial \Omega$. On adopte une représentation eulérienne du mouvement et on se restreint aux situations où les évolutions du système sont quasistatiques, les forces à distance sont négligeables et la taille caractéristique des particules est beaucoup plus petite que la taille caractéristique du ver (conditions d'homogénéabilité d'un système hétérogène [1]). Les particules indéformables occupent le domaine Ω_{e} tandis que le fluide porteur occupe le domaine $\Omega_{\rm f}$, complémentaire de Ω_s dans Ω . Pour simplifier, on suppose que la frontière du ver est uniquement constituée de fluide.

Dans le cadre d'une approche par changement d'échelle, le comportement macroscopique de cette suspension s'obtient en résolvant un problème d'écoulement posé sur le ver. Le chargement macroscopique appliqué sur le ver est défini par la condition de Hashin qui relie la vitesse des points situés sur le bord du ver à la valeur du tenseur taux de déformation eulérien macroscopique D:

$$(\forall \underline{x} \in \partial \Omega) \qquad \underline{u}(\underline{x}) = \boldsymbol{D} \cdot \underline{x} \tag{1}$$

et par la condition d'équilibre sans force de volume :

$$(\forall \underline{x} \in \Omega) \qquad \text{div } \boldsymbol{\sigma} = 0 \qquad (2)$$

avec σ le tenseur des contraintes de Cauchy à l'échelle microscopique. Le fluide est homogène et obéit à la loi de comportement de Herschel-Bulkley de contrainte critique τ_c , de consistance η et d'indice d'écoulement n. Cette loi s'écrit :

$$(\forall \underline{x} \in \Omega_{\rm f})$$
 $\sigma = \frac{\partial w}{\partial d}(d)$ (3)

avec :
$$w(\boldsymbol{d}) = \tau_c \tilde{\boldsymbol{d}} + \frac{\eta}{n+1} \tilde{\boldsymbol{d}}^{n+1} \quad \text{si tr } \boldsymbol{d} = 0$$

$$w(\boldsymbol{d}) = \infty \qquad \qquad \text{si tr } \boldsymbol{d} \neq 0$$
(4)

avec d le tenseur de déformation eulérien à l'échelle microscopique et $\tilde{d} = \sqrt{2d : d}$.

Les particules sont modélisées comme des solides indéformables infiniment résistants ne développant que des interactions hydrodynamiques entre elles. On a donc d = 0 dans Ω_s . Cette condition d'indéformabilité s'écrit également sous la forme (3) avec :

$$w(\boldsymbol{d}) = 0 \text{ si } \boldsymbol{d} = 0, \ w(\boldsymbol{d}) = \infty \text{ si } \boldsymbol{d} \neq 0 \tag{5}$$

On suppose de plus que le fluide adhère parfaitement aux particules. Le ver est donc constitué d'un milieu hétérogène dont le comportement s'écrit sous la forme (3) avec w une fonction strictement convexe partout. On montre que le comportement à l'échelle macroscopique s'écrit [2] :

$$\boldsymbol{\varSigma} = \frac{\partial W}{\partial \boldsymbol{D}}(\boldsymbol{D}) \text{ avec } W(\boldsymbol{D}) = \inf_{\boldsymbol{d} \in K(\boldsymbol{D})} \langle w(\boldsymbol{d}) \rangle \tag{6}$$

où K(D) désigne l'ensemble des champs de taux de déformation eulérien cinématiquement admissible avec D, c'est à dire géométriquement compatible avec un champ de vitesse défini sur Ω vérifiant la condition aux limites (1). $\langle \cdot \rangle$ désigne l'opérateur de moyenne sur le domaine occupé par le ver.

En utilisant le fait que les particules sont indéformables et que le fluide porteur est homogène, on montre que le potentiel macroscopique est également défini par :

$$W(\boldsymbol{D}) = \inf_{\boldsymbol{d} \in G(\boldsymbol{D})} \left(1 - \phi \right) \left[\tau_c \left\langle \tilde{\boldsymbol{d}} \right\rangle_{\mathrm{f}} + \frac{\eta}{n+1} \left\langle \tilde{\boldsymbol{d}}^{n+1} \right\rangle_{\mathrm{f}} \right]$$
(7)

où G(D) désigne l'ensemble des champs de taux de déformation eulérien cinématiquement admissibles vérifiant d = 0 dans Ω_s , ϕ la fraction volumique occupée par les particules au sein de la suspension et $\langle \cdot \rangle_f$.l'opérateur de moyenne sur le domaine occupé par le fluide. L'ensemble G(D) étant convexe, le problème de minimisation (7) admet une solution unique, ce qui assure la validité de la démarche.

L'identification du comportement macroscopique de la suspension à partir des relations (6) et (7) nécessite la résolution d'un problème de minimisation convexe de dimension infinie. Ce problème de minimisation doit être résolu pour chaque morphologie de la suspension définie par la donnée de la forme des particules et de leur répartition au sein de la suspension. Il n'est pas possible de résoudre ce problème dans la plupart des situations d'intérêts pratiques. Pour remédier à cette difficulté différentes techniques d'estimation du comportement macroscopique ont été développées [2].

Dans la suite de ce travail, on suppose pour simplifier que les particules solides sont réparties de façon isotrope au sein du ver. Le comportement macroscopique de la suspension est donc également isotrope.

3. Borne inférieure du potentiel

On établit sans difficulté que le potentiel W(D) admet la minoration suivante :

$$(1-\phi)\left[\tau_{c}\inf_{\boldsymbol{d}\in G(\boldsymbol{D})}\left\langle\tilde{\boldsymbol{d}}\right\rangle_{f}+\frac{\eta}{n+1}\inf_{\boldsymbol{d}\in G(\boldsymbol{D})}\left\langle\tilde{\boldsymbol{d}}^{n+1}\right\rangle_{f}\right]\leq W(\boldsymbol{D}) \quad (8)$$

En utilisant les propriétés des fonctions $\langle \tilde{d}^m \rangle_f$ pour m > 1 et de l'ensemble G(D), on établit que le comportement macroscopique de la suspension isotrope est « minorée » énergétiquement par une loi de Herschel-Bulkley de même indice d'écoulement que celui du fluide porteur, de seuil τ_c^{hom} et de consistance η^{hom} . Les deux grandeurs τ_c^{hom} et η^{hom} s'obtiennent en résolvant les deux problèmes de minimisation permettant de calculer explicitement la borne inférieure (8). Ces deux grandeurs sont donc elles-mêmes des solutions de problèmes d'homogénéisation non linéaires.

Par ailleurs, on observe que pour les faibles valeurs des taux de déformation le premier terme du potentiel de Herschel-Bulkley (4) est dominant alors que pour les fortes valeurs des taux de déformations c'est le second terme qui doit être pris en compte. Cette propriété permet de montrer que, bien que le comportement macroscopique de la suspension n'obéisse pas exactement à une loi de Herschel-Bulkley, il tend pour les faibles valeurs du taux de déformation (près du seuil) et pour les fortes valeurs du taux de déformation (loin du seuil) vers le comportement d'un fluide de Herschel-Bulkley de caractéristiques τ_c^{hom} , η^{hom} et n.

4. Estimation sécante du comportement.

On peut écrire la loi de comportement d'un fluide de Herschel-Bulkley sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu \left(\tilde{d}\right) \boldsymbol{d} - p\boldsymbol{\delta} \tag{9}$$

avec δ le tenseur identité du second ordre, p la valeur de la pression et $\mu(\tilde{d})$, le module sécant défini en chaque point de la phase fluide par :

$$\mu\left(\underline{x}, \tilde{d}\left(\underline{x}\right)\right) = \tau_c / \tilde{d}\left(\underline{x}\right) + \eta \left(\tilde{d}\left(\underline{x}\right)\right)^{n-1}$$
(10)

En utilisant l'écriture (9) et (10) de la loi de comportement en même temps que les relations (1) et (2) définissant le chargement appliqué sur le ver, on remplace le problème d'homogénéisation non linéaire original par un problème d'homogénéisation linéaire pour une suspension de particules indéformables dans un fluide incompressible isotrope *hétérogène*. Toute la difficulté consiste maintenant à calculer, ou plutôt à estimer la valeur prise par la grandeur \tilde{d} au sein du domaine occupé par la phase fluide dans le ver.

L'idée la plus simple consiste à adopter une estimation du module sécant uniforme par phase. On ne cherche donc à prendre en compte que les hétérogénéités interphases du champ des taux de déformation et on néglige l'influence des hétérogénéités intraphases sur le comportement macroscopique. Cette estimation s'écrit :

$$\left(\forall \underline{x} \in \Omega_{\rm f}\right) \qquad \mu\left(\underline{x}, \tilde{d}\left(\underline{x}\right)\right) = \mu_{\rm f}\left(\tilde{d}_{\rm f}^{\rm eff}\right)$$
(11)

où $\tilde{d}_{\rm f}^{\rm eff}$ est un taux de déformation équivalent effectif à définir, dépendant de la valeur moyenne du champ \tilde{d} dans la phase fluide, et donc de la valeur du taux de déformation macroscopique appliqué. Le fait de remplacer le champ de module sécant hétérogène sur la phase fluide par un champ homogène simplifie considérablement la résolution du problème. Cette technique d'estimation du comportement macroscopique non linéaire comprend donc trois étapes :

Tout d'abord, on résout un problème d'homogénéisation linéaire pour une suspension de particules dans un fluide homogène isotrope de viscosité $\mu_{\rm f}$. Pour une suspension isotrope à l'échelle macroscopique, le comportement à l'échelle macroscopique est caractérisé par un coefficient de viscosité macroscopique $\mu^{\rm hom}$ proportionnel à la viscosité du fluide, le coefficient de proportionnalité dépendant de la morphologie des particules. Ce problème ayant fait l'objet de beaucoup de travaux, de nombreux résultats et estimations sont disponibles dans la littérature traitant de la rhéologie ([3], [4]) ou de l'homogénéisation des matériaux hétérogènes ([5], [6]). On note $g(\phi)$ le coefficient de proportionnalité entre la viscosité macroscopique et la viscosité microscopique.

$$\mu^{\text{hom}}(\phi) = \mu_{\text{f}} g(\phi) \tag{12}$$

Ensuite, on choisit une mesure du taux de déformation effectif pour la phase fluide. Comme le matériau considéré ici est isotrope à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique, on caractérise le taux de déformation moyen par le moment d'ordre 2 de la quantité \tilde{d} définie par $\tilde{d}_{\rm f}^{\rm eff} = \sqrt{\langle \tilde{d}^2 \rangle_{\rm f}}$ (approche modifiée dans [2]).

Pour finir, on prend en compte le caractère non linéaire du problème en intégrant dans la relation d'homogénéisation reliant μ^{hom} à μ_{f} le fait que la valeur de la viscosité du fluide dépend de $\tilde{d}_{\text{f}}^{\text{eff}}$. Comme cette quantité dépend de la valeur du chargement macroscopique appliquée D, la valeur du module macroscopique dépend également de la valeur de D. La seule difficulté pratique à lever pour mettre en œuvre cette démarche est le calcul de $\tilde{d}_{\rm f}^{\rm eff}$ en fonction de Dpour le schéma d'homogénéisation retenu. On montre que l'on a [7] :

$$\left\langle \tilde{d}^2 \right\rangle_{\rm f} = \frac{1}{1-\phi} \frac{\partial \mu^{\rm hom}}{\partial \mu_{\rm f}} \tilde{D}^2 = \frac{1}{1-\phi} g(\phi) \tilde{D}^2$$
 (13)

En combinant l'expression du module (10), la relation d'homogénéisation linéaire (12) et la relation (13), on obtient l'estimation du module sécant macroscopique suivante :

$$\mu^{\text{hom}}\left(\phi,\tilde{D}\right) = \tau_{c}^{\text{hom}}/\tilde{D} + \eta^{\text{hom}}\tilde{D}^{n-1}$$
(14)

avec :

$$\tau_c^{\text{hom}} = \tau_c \sqrt{(1-\phi)g(\phi)} \tag{15}$$

$$\eta^{\text{hom}} = \eta g(\phi) \left(\sqrt{\frac{g(\phi)}{1-\phi}} \right)^{n}$$
(16)

On prédit donc qu'à l'échelle macroscopique, la suspension se comporte comme un fluide de Herschel-Bulkley de même indice d'écoulement que celui de fluide porteur et de contrainte critique et consistance macroscopique définies par (15) et (16).

Ce résultat ne dépend pas du schéma d'homogénéisation linéaire retenu pour relier la viscosité du fluide porteur à la viscosité de la suspension. La qualité de la prédiction dépend donc uniquement de la pertinence de l'approximation consistant à remplacer le champ \tilde{d} défini sur le domaine occupé par le fluide par la grandeur moyenne $\tilde{d}_{f}^{\text{eff}}$.

Il est possible de vérifier expérimentalement la validité de cette approximation en utilisant le fait que la relation (12) permet également de calculer le module d'élasticité macroscopique d'une suspension isotrope de particules indéformables dispersées dans une matrice élastique incompressible isotrope (les deux problèmes se posent exactement de la même façon). La mesure du module d'élasticité de la suspension en fonction de la concentration permet donc d'identifier la fonction $g(\phi)$ tandis que la comparaison des mesures expérimentales du seuil ou de la consistance avec les expressions (15) et (16) permet de juger de la pertinence de l'approximation utilisée. Mahaut et al [8] ont montré à partir de mesures du seuil de contrainte et du module d'élasticité que l'approximation utilisée pour obtenir (14), (15) et (16) était tout à fait pertinente pour une large classe de matériaux.

Par ailleurs, on a montré que le comportement de la suspension isotrope est « bornée inférieurement » par une loi de Herschel-Bulkley définie par (9). On peut montrer que la loi définie par (14), (15) et (16) est une estimation au sens de la méthode sécante de la loi de comportement

définie par le problème de minimisation (7). Réciproquement, on peut montrer que si l'on utilise une expression $g(\phi)$ « minorant » au sens de l'énergie le comportement macroscopique linéaire de la suspension, l'approximation utilisée conduit à une « minoration » énergétique du comportement non linéaire de la suspension. Les approches énergétiques et sécantes sont donc complémentaires.

5. Applications

On peut valoriser directement les relations (14), (15) et (16) en utilisant les résultats disponibles dans la littérature pour la viscosité d'une suspension newtonienne de particules.

Pour les suspensions à très faible teneur en particules, on dispose de la relation d'Einstein $g(\phi) = 1 + 5/2\phi$, exacte au premier ordre en ϕ . En reportant cette relation dans (15) et (16), et en ne conservant que les termes du premier ordre, on obtient les estimations :

$$\tau_{c}^{\text{DL}} = \tau_{c} \left(1 + 3/4 \phi \right)$$

$$\eta^{\text{DL}} = \eta \left(1 + \phi (7n+3)/4 \right)$$
(17)

On remarque que les coefficients de croissance de ces deux grandeurs sont différents de celui de la loi d'Einstein. La seule approximation contenue dans ces relations provient de l'estimation utilisée pour construire la méthode sécante. Elles ne sont donc pas rigoureusement exactes.

Si l'on doit travailler avec des valeurs plus importantes de la concentration en particules, on peut évidemment utiliser la relation de Krieger-Dougherty bien que cette relation n'ait pas reçu à notre connaissance de justification rigoureuse dans le cadre des techniques d'homogénéisation [9]. Elle constitue néanmoins une estimation largement acceptée de la fonction $g(\phi)$ dans le cas linéaire. On obtient alors

$$\tau_{c}^{\text{KD}} = \tau_{c} \sqrt{(1-\phi)(1-\phi/\phi_{m})^{-2.5\phi_{m}}}$$

$$\eta^{\text{KD}} = \eta \left(\sqrt{1-\phi}\right)^{1-n} \left(1-\phi/\phi_{m}\right)^{-1.25(n+1)\phi_{m}}$$
(18)

avec ϕ_m la fraction volumique maximale d'empilement de la suspension. On constate que les deux grandeurs macroscopiques divergent également quand ϕ tend vers ϕ_m . On rend donc bien compte du phénomène de blocage de l'écoulement.

Pour conclure, on obtient un comportement macroscopique possédant le statut de « borne inférieure » au sens énergétique si l'on utilise la borne inférieure de Hashin et Shtrikman pour l'élasticité d'une suspension isotrope [5]. On obtient dans ce cas :

$$\tau_{c}^{\text{HS-}} = \tau_{c} \sqrt{1 + 1.5\phi}$$

$$\eta^{\text{HS-}} = \eta (1 - \phi)^{-n} (1 + 1.5\phi)^{(n+1)/2}$$
(19)

la première relation n'étant valable que si ϕ est strictement inférieure à 1.

6. Conclusions et perspectives

On a obtenu des estimations des caractéristiques rhéologiques d'une suspension de particules non colloïdales dans un fluide de Herschel-Buckley. A notre connaissance, cette approche et les résultats qu'elle fournit sont originaux en rhéologie. Compte tenu du caractère non linéaire des problèmes à résoudre, il est nécessaire de procéder à des approximations pour obtenir des estimations des caractéristiques macroscopiques de la suspension. Les estimations proposées dans ce papier ont été obtenues en négligeant complètement les hétérogénéités du champ de déformation à l'intérieur de la phase fluide. Pour les situations où cette approximation s'avérerait trop grossière, il est bien sur possible de chercher à capturer dans l'approche la contribution des hétérogénéités de champ en séparant le domaine occupé par la phase fluide en plusieurs domaines. Il convient de noter que la méthode d'homogénéisation non linéaire présentée ici s'applique à tous les comportements du fluide porteur et des inclusions pouvant être décrit par un potentiel.

Bibliographie

[1] Zaoui, A. Continuum micromechanics: survey. *ASCE*. *Journal of Engineering Mechanics*. 128(8), 808-816 (2002).

[2] Suquet, P. Continuum micromechanics. (Springer, 1997).

[3] Coussot, P., Ancey, C. Rhéophysique des pâtes et des suspensions, (EDP sciences, 1999).

[4] Mewis, J., Macosko, C.W. Suspension Rheology in *Rheology: principles, measurements and applications.* edited par Macosko, C. W. (Wiley-VCH, 1994).

[5] Bornert, M., Bretheau, T., Gilormini, P. *Homogénéisation en mécanique des Matériaux 1*. (Hermes, 2001).

[6] Torquato, S. *Random heterogeneous materials – microstructue and macroscopic properties.* (Springer, 2001).

[7] Kreher, W. Residual stresses and stored elastic energy of composites and polycristals. J. Mech. Phys. Solids, 15, 115-128 (1990).

[8] Mahaut, F., Ovarler, G., Roussel, N. Coussot, P. Comportement des pâtes granulaires en régime solide : influence de l'inclusion de particules rigides non-colloïdales sur le comportement d'un fluide à seuil. Colloque du Groupe Français de Rhéologie, Cherbourg, (2006).

[9] Krieger, I.M., Dougherty, T.J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Trans. Soc. Rheol.*, 3, 137-152 (1959).

Viscous and inertial regimes of particulate suspensions

A. Lemaître

Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil (UMR 113-LCPC-ENPC-CNRS) Institut Navier ; 2, allée Kepler ; 77420 Champs sur Marne.

Résumé : Suspensions of hard grains in a Newtonian fluid verify exact scaling properties even in the presence of grain-grain frictional contacts, and dissipative collisions. These exact properties show that viscous and inertial scalings hold even when grain-grain contact are large, yet that hard-sphere models cannot account for the transition toward quasi-static behavior.

Mots-clé : Rhéologie, Suspensions concentrées, Régime visqueux, Régime inertiel

Progress in experimental observations of pastes and dense suspensions [1,2,3] and numerical simulations [4,5,6] of dry granular materials foster new hopes to identify the small scale mechanisms governing rheology. As the strain rate increases at a given packing fraction, suspensions are expected to present three regimes broadly classified as quasi-static, viscous, and inertial. This terminology is largely correct, but further interpretations of the small scale mechanisms dominating each of these regimes are often misleading. The most generally held view is that each of these regimes is governed by a single type of interaction: contact forces, viscous forces, and collisions taking turns to control the material response.

The major goal of this paper is, perhaps, to caution against this simple interpretation. We will see, using rigorous methods of dimensional analysis, that viscous and inertial scalings arise in the presence of multi-contact forces, and not when contact forces are negligible. The existence of scale invariance in the presence of multi-contact interactions has a number of consequences: (i) it explains why viscous behavior can be observed in dense suspensions [3], close to jamming, and why inertial behavior—the so-called Bagnold scaling—is observed in dense granular flows [7,8]; (ii) it indicates that details of the grain-grain contact may contribute to rheology even when the macroscopic response is *e.g.* viscous; (iii) it shows that hard-sphere models fail to account for the existence of a yield stress or a lower critical strain rate.

To proceed, we rely primarily on rigorous dimensional analysis, seeking exact invariance properties of various small scale models. This forces us to identify precisely the assumptions underlying scaling properties. We are all familiar with such method: this is how the Reynolds number can be *proven* to control the transition to turbulence: it is the only parameter left in the rescaled Navier-Stokes equations. Here, the same approach permits us to extract scalings for hard spheres in multicontact interaction, under a broad range of conditions.

1. Background

We focus here on suspensions of hard grains: repulsive hard spheres with dissipative collisions and friction. Implicit in this choice is the assumption that the elasticity of the grains is irrelevant. This viewpoint is supported by two observations: (i) hard spheres offer a valid limit of soft spheres of increasing stiffness [9]; (ii) most realistic flows correspond to the hard-sphere limit [10]. To support this second statement, we can construct a Mach number [6,10], $M = D\dot{\gamma}/c_s$, using the strain-rate $\dot{\gamma}$, the intra-granular sound speed c_s , and the average grain diameter D. In realistic flows, $\dot{\gamma}$ is at most of order 1 or perhaps $10s^{-1}$, D is, say, less than a millimeter, while c_s counts hundreds of meters per second. The Mach number vanishes, and accordingly, the sound speed can be assumed infinite for most practical purposes.

Three types of interactions govern suspensions of hardspheres: grain-grain forces at permanent frictional contacts, fluid-mediated interactions, and dissipative collisions. These categories nicely parallel the three regimes observed in experiments—quasi-static, viscous, and inertial—supporting the traditional scenario according to which each type of interaction dominates material response in one corresponding regime. To start, we recall usual estimates of the respective amplitudes of contact, viscous, and collisional forces.

The amplitude of contact forces is usually estimated as $F_g \approx \mu_s PD^2$ where μ_s is a friction coefficient at granular contact, and P is the pressure. We will see that this estimate poses a major problem because, in fact, for a given packing fraction, the pressure supported by the grains cannot prescribed. It will become clear later that here lies the major difficulty in traditional classification of rheological regimes. Grain-grain contact forces have

no associated scale; they can balance viscous or inertial forces depending on the strain rate.

Let us now estimate the scale of viscous forces. We have in mind dense suspensions where viscous interactions arise primarily in lubricated layers between grains at short distance. As grains come into contact, these lubrication forces should in principle diverge. This slight difficulty is solved because, their surfaces being rough, grains never come into perfect contact [11]. It is usually expected that grain-grain contact form when the inter-grain gap is smaller than some cut-off length ε , of the order of the surface roughness. Lubrication forces are then estimated as $F_{\nu} \approx \mu_0 D^3 \dot{\gamma} / \varepsilon$ [1], with the fluid viscosity μ_0 .

Collisional forces are estimated considering that two grains collide with an average relative velocity of order $D\dot{\gamma}$ and exchange a fraction of their momentum. We find, $F_l \approx mD \dot{\gamma}^2$, with the average granular mass m.

In the traditional scenario, these estimates are used to delineate the transitions between quasi-static, viscous, and inertial regimes. The ratio of viscous over contact forces defines a Leighton number, $Le = \mu_0 D\dot{\gamma} / \mu_s P\varepsilon$, while the ratio of collisional over viscous forces defines a Bagnold number, $Ba = m\dot{\gamma}\varepsilon / \mu_0 D^2$. As we have already indicated, however, this separation of microscopic forces into three regimes of dominance rely on the assumption that a scale can be attributed to contact forces.

In studies of dry granular materials, Bagnold's scalingthe proportionality of components of the stress tensor with $\dot{\gamma}^2$ —has long been associated with high strain-rate, "collisional" flows. If true, the rheology of dry granular flows presenting Bagnold scaling, should in principle be captured by kinetic theory. A contradicting viewpoint emerged when Bagnold-like scaling was observed in experiments [8] and simulations [4,5] of dense granular flows. In these flows, the grains did seem to present multi-contact interactions and it was unlikely that momentum transport could be accomplished by collisions only. This apparent contradiction was solved by realizing that Bagnold scaling is not incompatible with the existence, or even the dominance, of contact forces [7]. The argument goes as follows: We consider a material composed of perfectly hard spheres, with dissipative collisions, and with the standard form of Coulomb friction: if \underline{F}_{ii} is the force at the contact between grains *i* and j, its normal and shear components must verify conditions of the form $|F_{ii}, t| < \mu_s F_{ii}.n$ if the contact is not sliding, and $|\underline{F}_{ji}.\underline{t}| = \mu_d \underline{F}_{ji}.\underline{n}$ otherwise. The equations of motion for the whole system are determined by these conditions, by the rules of dissipative collisions and by Newton equation. The scale invariance is perhaps best seen after the Newton equation is rescaled by the strain rate, *e.g.* after introducing the variable $\gamma = \dot{\gamma}t$:

$$m\dot{\gamma}^2 \frac{d^2 x_i}{d\gamma^2} = \sum_j \underline{F}_{ji}$$
(1)

We see immediately on this expression that changes in $\dot{\gamma}$ are matched by changes in the force amplitude. Since a rescaling of forces preserves the collision and friction rules, if $(\underline{x}_i(t), \underline{F}_{ii}(t))$ is a solution of the equations of motion for $\dot{\gamma} = 1$ then, $\left(\underline{x}_i(\dot{\gamma}t), \dot{\gamma}^2 \underline{F}_{ij}(\dot{\gamma}t)\right)$ is a solution for all $\dot{\gamma}$. Under this invariance, all the components of the stress tensor, $\underline{\underline{\Sigma}} \sim \sum \underline{x}_{ji} \otimes \underline{\underline{F}}_{ji}$ scale as $\dot{\gamma}^2$. In particular, ratios involving the pressure and shear stress, $P/m\dot{y}^2$, $\tau/m\dot{y}^2$, or τ/P depend on φ only, and not on the strain rate. Such scale invariant quantities include the number introduced by the GDR MIDI $I = \dot{\gamma} \sqrt{m/P}$ [8]. What this number measures—or rather what I^2 measures—is the relative magnitude of inertial terms over static forces. This ratio is constant for a given φ , which means that changes in $\dot{\gamma}$ do not affect the ratio of inertial over contact forces. This is in direct contradiction with the traditional scenario. In the $I^2 \rightarrow 0$ limit, that is close to jamming, the magnitude of contact forces can even be much larger than that of inertial terms, even though Bagnold scaling holds. Numerical simulations have confirmed that in dense flows of dissipative hardspheres, multi-contact interactions coexist with inertial scaling, and that close to jamming, they even contribute to the largest part of momentum transport, the contribution from collisions being negligible [6].

This argument casts doubts on the notion that high strain rate, shear thickening behavior of suspensions must correspond to a 'collisional' regime. If grain-grain contact forces exist in the high-strain rate inertial regime of dense suspensions, we cannot expect the transition from quasistatic to viscous behavior to correspond to the vanishing of contact forces. We now have to address a number of questions: should we expect the previous picture, inherited from studies of dry granular media, to hold for suspensions? If contact forces are present in the high strain-rate, shear thickening regime, they should probably exist at lower strain-rate in a macro-viscous regime. But is the existence of contact forces compatible with macroviscous behavior? How then can we understand the transition between quasi-static and macro-viscous behavior if not as the decay of contact forces?

2. Scale invariance in suspensions

Considerable insight on the rheology of semi-dilute suspensions, at moderate strain rates, comes from the socalled Stokesian dynamics of Brady and coworkers. From these and other works, [12] we understand that at low strain rates the macroscopic behavior of semi-dilute suspensions must necessarily present viscous behavior. This scaling property is exact at low strain rates, when the fluid flow between grains can be captured within the Stokes approximation. In this case, indeed, the viscous forces between grains are a linear function of their velocities, albeit not of their positions. This linear property ensures that the suspension displays viscous behavior. The argument by Brady and coworkers, however, is developed in the framework of semi-dilute suspensions, where grains never come into actual contact. We will see here that the viscous scaling holds even in concentrated suspensions of hard-spheres, in the presence of multi-contact interactions.

To start, let us consider the situation when the density of the fluid is much less than the density of grains. We neglect the inertia of the fluid *i.e.* we assume the fluid flow to be Stokesian. To avoid any singularity of the Stokes problem, we only need to use the cut-off length ε and assume that repulsive contacts form whenever the inter-grain gap is lower than ε . The velocities of the grains appear as boundary conditions in the Stokes problem: in the absence of body forces, the solution of the Stokes problem is a linear function of the velocities; likewise, the fluid-mediated forces can be written: $F_i^{visc} = \mu_0 D(E(\underline{x}).d\underline{x}/dt)_i$, where $E(\underline{x})$ is a matrix acting on velocities and a non-linear function of the positions of all the grains. Rescaling time with the strain rate, Newton equation now reads:

$$m\dot{\gamma}^{2}\frac{d^{2}\underline{x}_{i}}{d\gamma^{2}} = \sum_{j} \underline{F}_{ji} - \mu_{0}D\dot{\gamma} \left(E(\underline{x}) \cdot \frac{d\underline{x}}{d\gamma} \right)_{i}$$
(2)

As above for dry granular media, we assume that grains interact at contact *via* dissipative collisions, and *via* standard Coulomb forces. These interactions do not introduce any force scale.

In equation (2), we can now observe that the inertial term is second order in $\dot{\gamma}$ while the viscous term is first order. Changes in the strain rate modify the relative magnitudes of the inertial term (on the lhs) and the viscous term (second of the rhs). At high strain rate, the inertial term dominates and equation (2) reduces to equation (1); the suspension behaves like a dry granular medium and upholds Bagnold scaling. At low strain rate, the viscous term dominates and equation (2) reduces to:

$$\mu_0 D\dot{\gamma} \left(E(\underline{x}) \cdot \frac{d\underline{x}}{d\gamma} \right)_i = \sum_j \underline{F}_{ji}$$
(3)

This equation states that viscous forces are *balanced* by contact forces. The problem defined by equation (3) with the condition of dissipative collisions and Coulomb friction now scales as: $F_{ij} \approx \dot{\gamma}$. The scaling holds in presence of contact forces, and independently of their magnitude relative to viscous forces. All components of the macroscopic stress are proportional to $\dot{\gamma}$, and quantities like $P/\mu_0 \dot{\gamma} = \beta(\varphi) \operatorname{or} \tau/\mu_0 \dot{\gamma} = \eta(\varphi)$ are function of the density only. The suspension displays macro-viscous behavior.

We have assumed so far that the fluid inertia could be neglected. Let us now consider the more general situation of hard grains in a fluid governed by Navier-Stokes equations in the absence of body forces. We write Navier-Stokes equation in dimensionless form, using rescaled velocities $u(x) = D\dot{\gamma}\tilde{u}(x)$:

$$\rho D^2 \dot{\gamma}^2 \left(\frac{\partial \widetilde{\underline{u}}}{\partial \gamma} + \underline{\widetilde{u}} \cdot \nabla \underline{\widetilde{u}} \right) = -\nabla P + \mu_0 \dot{\gamma} \Delta \underline{\widetilde{u}}$$

The grains verify equations of motion of the form:

$$m\dot{\gamma}^{2}\frac{d^{2}\underline{x}_{i}}{d\gamma^{2}} = \sum_{j}\underline{F}_{ji} + \int P\underline{n}dS + \mu_{0}\dot{\gamma}\int\underline{n}.\nabla\widetilde{\underline{u}}dS$$

where the integrals are taken over grain boundaries. Putting these last two equations in parallel, we see the close analogy between the grain-grain contact forces and pressure in Navier-Stokes equation: both play the role of Lagrange multipliers; neither sets a force scale.

At very low strain rate, inertial terms are negligible in both Navier-Stokes and Newton equations; the equations of motion reduce to equation (3), and the viscous scaling holds again in the presence of multi-contact interactions. The stress tensor is proportional to $\dot{\gamma}$, and ratios like $P/\mu_0 \dot{\gamma} = \beta(\varphi)$ or $\tau/\mu_0 \dot{\gamma} = \eta(\varphi)$ are functions of the density only. This explains the observations by Ovarlez *et al* of macro-viscous behavior in concentrated suspension [3]. Since the scaling is exact in the low $\dot{\gamma}$ limit, the hard-sphere problem fails to account for the emergence of a yield stress or a critical strain rate. At high strain rates, the first-order terms in $\dot{\gamma}$ are subdominant in the both Navier-Stokes and Newton equations. Pressure gradient and contact forces balance exactly second order terms: fluid and grain inertia conspire to the emergence of Bagnold scaling. We incidentally remind the reader that velocity-square scalings are well-known in turbulence: at high velocities, the drag coefficient becomes linearly increasing with the velocity. This is just another instance of inertial scaling.

At intermediate strain rates, the response of suspensions may become more complicated since we have two types of inertial terms. We see that two Reynolds numbers need to be introduced. First, a Reynolds number constructed with the viscosity of the fluid, and some typical distance characterizing the granular packing. Since hydrodynamic interactions should be screened at scales larger than a few grain size, it seems that a reasonable distance may by D. The relevant velocity might involve the cut-off lenght ε , leading to: $Re_f = \rho \dot{\gamma} \varepsilon D / \mu_0$. Second, we also need a Reynolds number to account for the ratio of inertial over viscous terms in the equation of motion for the grains. A semi-quantitative estimate of this number involves the average mass of particles, their size, and the amplitude of the viscous forces sustained by the grains. In a dense suspension, the lubrication forces are large. Accordingly, a particulate Reynolds number can be estimated as: $Re_p = m\dot{\gamma}\varepsilon / \mu_0 D^2$, which is just the Bagnold number. The cross-over between viscous and thickening behavior

depends on the interplay between fluid and grain inertia and viscous forces. The mechanism of the transition may involve the non-Stokesian fluid flow inside the suspension and such questions will require much more involved tools than dimensional analysis, and are the object of current works [13].

3. Conclusion

We found that a suspension of hard grains in a fluid presents two main scaling regimes: at low strain rate a macro-viscous regime; at high strain rate a Bagnoldian regime, which mean shear-thickening, with viscosity proportional to $\dot{\gamma}$. Both scalings are exact even in the presence of contact forces, friction, and dissipative collisions. Depending on the magnitude of contact forces, the macroscopic viscosity of a dense suspension may thus depend on details of the grain-grain contact, like their restitution coefficient or their friction coefficients.

At low strain rate, the viscous scaling only holds and there is no quasi-static or shear-weakening regime, for any fixed packing fraction. This negative statement is an exact result: hard-sphere models of the class defined here fail to account for the transition between quasi-static and viscous regimes. This failure is illuminating, though, since the existence of either a yield stress or critical strain rate cannot be attributed to a cross-over between contact and viscous forces. It must emerge from some feature of the grain-grain interaction which introduces a force- or a time-scale. Identifying which features are relevant, of course, is left as an open problem.

[1] Coussot, P. *Rheometry of Pastes, Suspensions and Granular Materials.* (John Wiley & Sons, New York, 2005); P. Coussot and C. Ancey, Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes, *Phys. Rev. E*, 59, 4445–4457 (1999).

[2] Prasad and Kytömaa. Particle Stress and Viscous Compaction during Shear of Dense Suspensions, *J. Multiphase Flow* 21, 775-785 (1995).

[3] Ovarlez, G., F. Bertrand, S. Rodts. Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging, *J. Rheol.* 50, 256-292 (2006).

[4] L. E. Silbert *et al*, Granular flow down an inclined plane: Bagnold scaling and rheology *Phys. Rev. E* 64, 051302 (2001); L. E. Silbert, J. W. Landry, and G. S. Grest, Granular flow down an inclined plane: transition between thin and thick piles *Physics of Fluids* 15, 1 (2003)

[5] G. Lois, A. Lemaître, J. Carlson, Numerical test of constitutive laws for dense granular flows, Phys. Rev. E, 72, 051303 (2005); Emergence of multi-contact interaction in contact dynamics simulation of granular shear flows, *Europhys. Lett.* (2006)

[6] F. da Cruz, S. Emam, M. Prochnow, J.-N. Roux, and F. Chevoir, Rheophysics of dense granular materials: discrete simulations of plane shear flows, *Phys. Rev. E* 72, 021309 (2005)

[7] A. Lemaître, Origin of a repose angle: kinetics of rearrangement for granular materials, *Phys. Rev. Lett* 89, 064303 (2002)

[8] GDR MIDI, On dense granular flows, *Europh. J. E* 14, 341 (2004)

[9] W. Ketterhagen, J. Curtis, C. Wassgren, Stress results for two-dimensional granular shear flow simulations using various collision models, *Phys. Rev. E* 71, 061307 (2005)

[10] C. S. Campbell, Granular shear flows at the elastic limit *J. Fluid Mech.* 465, 261 (2002)

[11] J. Smart and D. Leighton, Measurement of the hydrodynamic surface roughness of noncolloidal spheres, *Phys. Fluids A* 1, 52–60 (1989).

[12] J. Brady, Stokesian dynamics, *Ann. Rev. Fluid Mech.* 20, 111–57 (1988)

[13] A. Hammouti, A. Lemaître, and J.-C. Nave, this volume.

Modélisation de l'écoulement d'une suspension de fibres avec la méthode SPH

G. Ausias⁽¹⁾, X.J. Fan⁽²⁾, R.I. Tanner⁽²⁾

(1) LG2M, Université de Bretagne Sud, Rue de St Maudé, BP 92116, 56321 Lorient Cedex, France
(2) Department of Mechanical and Mechatronic Engineering, The University of Sydney, Sydney, NSW 2006, Australia

Résumé : La méthode SPH (Smoothed Particle Hydrodynamic) est souvent utilisée pour modéliser le mouvement de fluides instationnaires dans des géométries complexes et avec des surfaces libres tels que l'impact d'une vague sur une digue ou les mouvements d'un liquide dans un réservoir. Cette méthode peut être appliqué aux procédés de mise en forme des matériaux avec intérêt. Dans cette méthode les nœuds pour lesquels des informations comme la vitesse ou la pression sont connues ne sont pas fixes mais se déplacent avec le fluide et sont appelés particules. Les problèmes liés au traitement de la convection présente dans le calcul de la thermique ou l'évolution de la structure (orientation des renforts) sont alors absents. Une méthode SPH en deux dimensions a été développé dans cette étude et sera présentée. Elle prend en compte la présence de fibres courtes dont l'orientation est décrite par un tenseur d'orientation d'ordre 2. Cette simulation permet de calculer l'avancée de la matière dans un moule ou l'écoulement à la sortie d'une filière en présence de fibres. Cette méthode doit permettre d'étudier le comportement rhéologique de suspensions.

Mots-clé : suspension, fibre courte, Smoothed Particle Hydrodynamic, injection

1. Introduction

Une simulation numérique s'appuyant sur la méthode dite Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) a été développée. C'est une méthode sans maillage et purement lagrangienne basée sur le suivi de particules [1] qui permet de traiter simplement des problèmes tel que l'évolution de surfaces libres [2], les chocs fluide-fluide ou fluide-solide [3], ou les procédés de mélangeage [4]. est également utilisée pour modéliser le Elle comportement de fluide viscoélastique [5-7] ou les procédés de mise en forme [8, 9]. La modélisation de l'écoulement de fluides chargés de fibres courtes avec la méthode des éléments finis (MEF) a largement été présentée dans la littérature [10-13]. Martinez et al. [14] ont présenté une simulation de l'écoulement transitoire d'une suspension de fibres avec surface libre en utilisant une méthode sans maillage. Dans les procédés d'injection des polymères chargés de fibres courtes, l'écoulement du composite est de type transitoire (phase de remplissage) avec surface libre (front de matière) et dans des géométries complexes (autour du point d'injection par exemple). Dans cette étude, une simulation 2D de l'écoulement d'une suspension de fibres a été réalisée avec la méthode SPH. Une loi de comportement couplée basée sur les modèles de Lipscomb et de Folgar-Tucker a été implantée dans cette simulation et a permis de modéliser l'écoulement d'une suspension de fibres dans un écoulement transitoire. Des premiers résultats sont présentés.

2. Modèle

2.1 Mouvement des fibres et loi de comportement

L'orientation d'une fibre peut être décrite à l'aide d'un vecteur unitaire **p** parallèle à son axe de révolution. La fonction de distribution d'orientation $\psi(\mathbf{p})$ décrit l'état d'orientation d'une population de fibres en un point donné du composite. Les tenseurs d'orientation d'ordre 2 et d'ordre 4 sont souvent utilisés et sont définis par :

$$\mathbf{a}_{2} \Leftrightarrow a_{ij} = \int_{\mathbf{p}} p_{i} p_{j} \psi(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$$
(1)

$$\mathbf{a}_{4} \Leftrightarrow a_{ijkl} = \int_{\mathbf{p}} p_{i} p_{j} p_{k} p_{l} \psi(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$$
(2)

Généralement on utilise uniquement le tenseur d'ordre 2 pour représenter l'état d'orientation, le tenseur d'ordre 4 étant inconnu. C'est pourquoi, ce dernier doit être évalué en utilisant une approximation de fermeture. Dans cette étude l'approximation quadratique est utilisée. Dans l'écoulement, les fibres vont se déplacer et tourner sous l'effet des gradients de vitesse. Jeffery [15] établi les équations décrivant le mouvement d'une particule ellipsoïdale isolée dans un fluide newtonien déformé par un gradient de vitesse uniforme dans la cellule contenant la particule. Cette équation a donc été établie pour une solution diluée de fibres. Folgar et Tucker [16] ajoutent un terme de diffusion pour tenir compte des interactions entre les fibres dans une solution semi diluée et obtiennent finalement :

$$\dot{\mathbf{a}}_{2} = \frac{D\mathbf{a}_{2}}{Dt} = \frac{1}{2} \left(\mathbf{\Omega}\mathbf{a}_{2} - \mathbf{a}_{2}\mathbf{\Omega} \right) + \frac{\lambda}{2} \left(\dot{\gamma}\mathbf{a}_{2} + \mathbf{a}_{2}\dot{\gamma} - 2\dot{\gamma}: \mathbf{a}_{4} \right)$$
(3)
+2 $C_{I}II_{\dot{\gamma}}(\mathbf{I} - 2\mathbf{a}_{2})$

où D/Dt est la dérivée particulaire et $\lambda = (r^2 - 1)/(r^2 + 1)$ avec *r* le rapport de forme des particules. $\dot{\gamma}$ et Ω sont les tenseurs des vitesses de déformation et de rotation définis respectivement par $\dot{\gamma} = \nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^t - \frac{2}{d} \nabla \cdot \mathbf{v}$ et $\Omega = \nabla \mathbf{v} - \nabla \mathbf{v}^t$ où $\nabla \mathbf{v}$ est le tenseur des gradients de vitesse. Pour des fibres de grands rapports de forme, Lipscomb [17] propose d'écrire la loi de comportement sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{\sigma} = -P\mathbf{I} + \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \eta_0 \boldsymbol{\phi} \boldsymbol{\mu}_2 \dot{\boldsymbol{\gamma}} : \mathbf{a}_4 \tag{4}$$

où σ est le tenseur des contraintes, η_0 est la viscosité de la matrice supposée newtonienne, ϕ la fraction volumique de fibres, *P* la pression hydrostatique dans le composite et μ_2 un coefficient de couplage écoulement – fibres. En utilisant l'approximation de fermeture quadratique, cette équation peut se mettre sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{\sigma} = -P\mathbf{I} + \eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \eta_0 \boldsymbol{\phi} \boldsymbol{\mu}_2 \dot{\boldsymbol{\gamma}} : \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_2 \tag{5}$$

2.2 Formulation de la méthode SPH

Dans la méthode SPH le domaine étudié est représenté par un ensemble de N particules où la particule i est à la position \mathbf{r}_i . La valeur A_s de la grandeur physique A, continue sur le domaine est calculée de la manière suivante :

$$A_{s}(\mathbf{r}') = \int A(\mathbf{r})W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h)d\mathbf{r}'$$
(6)

où W est la fonction de pondération, nulle au-delà de la distance h et qui doit respecter la condition de normalisation suivante :

$$\int W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h) d\mathbf{r}' = 1.$$
(7)

Généralement cette intégrale est transformée en une somme. Ainsi pour le champ de vitesse, le vecteur vitesse pour la particule *i* peut se calculer à partir de l'équation suivante :

$$\mathbf{v}_{i} = \sum_{j=1}^{N} \frac{m_{j}}{\rho_{j}} \mathbf{v}_{j} W(\mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{i}, h), \ \mathbf{v}_{i} = \sum_{j=1}^{N} \frac{m_{j}}{\rho_{j}} \mathbf{v}_{j} W_{ij}$$
(8)

où m_j et ρ_j sont la masse et la masse volumique de la particule *j*. Le gradient d'une grandeur physique peut se calculer à partir du gradient de la fonction de pondération et les gradients du vecteur vitesse se calculent de la manière suivante :

$$\nabla \mathbf{v}_i = -\sum_{j=1}^N \frac{m_j}{\rho_j} \mathbf{v}_{ij} \nabla_i W_{ij}$$
(9)

où $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$. A partir de là le tenseur de vitesse de déformation et le tenseur des vitesses de rotation s'écrivent sous la forme :

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}}_{i} = \sum_{j=1}^{N} \frac{m_{j}}{\rho_{j}} \mathbf{v}_{ij} \nabla_{i} W_{ij} + \sum_{j=1}^{N} \frac{m_{j}}{\rho_{j}} \nabla_{i} W_{ij} \mathbf{v}_{ij} - \sum_{j=1}^{N} \frac{m_{j}}{\rho_{j}} \mathbf{v}_{ij} \cdot \nabla_{i} W_{ij} \mathbf{I} \quad (10)$$

$$\mathbf{\Omega}_{i} = \sum_{j=1}^{N} \frac{m_{j}}{\rho_{j}} \mathbf{v}_{ij} \nabla_{i} W_{ij} - \sum_{j=1}^{N} \frac{m_{j}}{\rho_{j}} \mathbf{v}_{ij} \nabla_{i} W_{ij}$$
(11)

L'équation d'équilibre peut se mettre sous la forme :

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{\tau} + \rho \mathbf{F}$$
(12)

où τ est le tenseur déviateur des contraintes et F les forces extérieures qui s'exercent sur le système considéré. A l'aide des Eq. (5), (10) et (12), l'équation d'équilibre peut finalement se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{D\mathbf{v}_{i}}{Dt} = -\sum_{j=1}^{N} m_{j} \left(\frac{p_{i}}{\rho_{i}^{2}} + \frac{p_{j}}{\rho_{j}^{2}} \right) \nabla_{i} W_{ij}
+ \eta_{0} \sum_{j=1}^{N} m^{j} \left(\frac{\dot{\mathbf{\gamma}}_{i}}{\rho_{i}^{2}} + \frac{\dot{\mathbf{\gamma}}_{j}}{\rho_{j}^{2}} \right) \cdot \nabla_{i} W_{ij}
+ \phi \mu_{2} \eta_{0} \sum_{j=1}^{N} m_{j} \left(\frac{\dot{\mathbf{\gamma}}_{i} : \mathbf{a}_{2i} \mathbf{a}_{2i}}{\rho_{i}^{2}} + \frac{\dot{\mathbf{\gamma}}_{j} : \mathbf{a}_{2j} \mathbf{a}_{2j}}{\rho_{j}^{2}} \right) \cdot \nabla_{i} W_{ij}$$
(13)

2.3 Résolution du problème

Un calcul 2D a été développé pour simuler l'écoulement d'une suspension de fibres. Les parois sont représentées à l'aide de particules fixes. Elles sont uniformément espacées le long de droites ou de courbes pour décrire au mieux la géométrie de ces parois. De la même manière, les outils mobiles sont des particules qui se déplacent avec une certaine cinématique. Le fluide (la suspension) est également représenté à l'aide de particules. Pour chacune des particules, les grandeurs physiques suivantes sont définies : masse, masse volumique, vitesse, pression hydrostatique, tenseur d'orientation des fibres. Un pas de temps est choisi. Une vitesse initiale nulle est attribuée à chaque particule de fluide. Dans le déroulement du calcul, à chaque pas de temps, le mouvement des particules de l'outil mobile est imposé. L'évolution de la vitesse de chaque particule de fluide est calculée à l'aide de l'Eq. (13) et sa position est actualisée. Les champs de vitesse et de gradients de vitesse sont ainsi calculés à chaque pas de temps. A chaque particule est lié un tenseur d'orientation qui donne l'état d'orientation des particules. L'Eq. (3) permet de calculer l'évolution de l'orientation des fibres.

3. Résultats

Des simulations ont été réalisées avec un pas de temps de 10^{-6} s pour une suspension de fibres courtes de rapport de forme r = 20 avec une matrice newtonienne de viscosité $\eta_0 = 1000$ Pa.s. Le coefficient d'interaction entre fibres est choisi égal à $C_1 = 0,005$ et le coefficient μ_2 est choisi tel que $\phi\mu_2 = 100$. La première géométrie est constituée d'un réservoir suivi d'une filière Poiseuille plan. Au départ du calcul, toutes les particules sont dans le réservoir. On impose sur les particules qui se situe au fond du réservoir une vitesse imposée qui modélise la présence d'un piston poussant le fluide. Dans la filière le fluide progresse avec une certaine forme de front de matière. La Figure 1 montre la trajectoire des particules qui se situent à proximité du front de matière.



Figure 1 : Trajectoire des particules, front de matière et effet fontaine.

Sur cette figure, il est possible également de visualiser l'effet fontaine. Une fois la filière remplie, le fluide va sortir de la filière. La trajectoire des particules reste à peu près horizontale car les effets de la gravité ne sont pas pris en compte (Figure 2). On observe alors la forme de l'extrudat et le phénomène de gonflement à la sortie de la filière.



Figure 2 : Positions des particules.

L'état d'orientation des fibres est visualisé à partir des valeurs propres et des vecteurs propres du tenseur d'orientation. Deux traits parallèles aux deux vecteurs propres sont tracés. Leurs longueurs sont proportionnelles

aux valeurs propres correspondantes. La Figure 3 permet de visualiser la sortie de la filière et l'état d'orientation des fibres dans la filière et dans l'extrudât. On constate que les fibres sont fortement orientées parallèlement à la direction d'écoulement et qu'elles perdent une partie de leur orientation à la sortie de la filière lors du réarrangement du profil de vitesse.



Figure 3 : Orientation des fibres dans la filière et dans l'extrudat.

La Figure 4 montre l'état d'orientation des fibres dans le réservoir et à l'entrée de la filière.



Figure 4 :Etat d'orientation à l'entrée de la filière.

La deuxième géométrie étudiée est constituée d'un convergent, d'une zone étroite suivie d'un divergent brusque. Elle peut représenter le point d'injection dans un procédé d'injection des thermoplastiques. La Figure 5 montre la géométrie et la position initiale des particules. La simulation permet de visualiser l'avancée de la matière et le remplissage de la cavité au cours du temps. Elle donne des informations sur l'orientation des fibres au cours du temps et dans les différentes zones de la géométrie. La Figure 6 donne la forme du front de matière au début du remplissage de la zone convergente, ainsi que l'orientation des fibres au niveau du front de matière. On constate que les fibres sont orientées parallèlement aux parois et qu'au niveau du front de matière les fibres sont désorientées à cause d'une compétition entre les élongations induites par la forme convergente et celles induites par l'effet fontaine.

4. Conclusion

Une simulation numérique basée sur la méthode SPH a été développée pour modéliser en 2D l'écoulement instationnaire avec bord libre de fluide dans des géométries complexes. C'est un calcul purement lagrangien qui permet de facilement suivre l'évolution de la structure du fluide. Ce calcul a été appliqué aux suspensions de fibres et un tenseur d'orientation d'ordre 2 a été utilisé pour décrire l'état d'orientation à chaque instant. La méthode SPH permet de calculer précisément les champs de vitesse et de gradients de vitesse et ainsi pouvoir suivre finement les évolutions de structure du fluide pour des écoulements transitoires, dans des géométries complexes et avec des bords libres.



Figure 5 : Schéma de la géométrie et position initiale du fluide.



Figure 6 : Orientation des fibres à l'entrée du convergent.

Références

- 1. G.R. Liu, M.B. Liu, *Smoothed particle hydrodynamics, a meshfree particle method.* (World Scientific Publishing Singapore 2003).
- A. Colagrossi, M. Landrini, Numerical simulation of interfacial flows by smoothed particle hydrodynamics,

Journal of Computational Physics, 191, 448-475 (2003).

- L. Cueto-Felgueroso, I. Colominas, G. Mosqueira, F. Navarrina, M. Casteleiro, On the Galerkin formulation of the smoothed particle hydrodynamics method, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 60, 1475-1512 (2004).
- S.J. Cummins, M. Rudman, An SPH projection method, *Journal of Computational Physics*, 152, 584-607 (1999).
- M. Ellero, M. Kroger, S. Hess, Viscoelastic flows studied by smoothed particle dynamics, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 105, 35-51 (2002).
- M. Ellero, P. Espanol, E.G. Flekkoy, Thermodynamically consistent fluid particle model for viscoelastic flows, *Physical Review E*, 68, (2003).
- M. Ellero, R.I. Tanner, SPH simulations of transient viscoelastic flows at low Reynolds number, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 132, 61-72 (2005).
- P. Cleary, J. Ha, V. Alguine, T. Nguyen, Flow modelling in casting processes, *Applied Mathematical Modelling*, 26, 171-190 (2002).
- 9. P.W. Cleary, J. Ha, V. Ahuja, High pressure die casting simulation using smoothed particle hydrodynamics, *International Journal of Cast Metals Research*, 12, 335-355 (2000).
- G. Ausias, J.F. Agassant, M. Vincent, Flow and Fiber Orientation Calculations in Reinforced Thermoplastic Extruded Tubes, *International Polymer Processing*, 9, 51-59 (1994).
- K. Chiba, K. Nakamura, D.V. Boger, A Numerical-Solution for the Flow of Dilute Fiber Suspensions through an Axisymmetric Contraction, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 35, 1-14 (1990).
- A. Poitou, F. Chinesta, R. Torres, Numerical simulation of the steady recirculating flows of fiber suspensions, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 90, 65-80 (2000).
- K.K. Kabanemi, J.F. Hetu, A. GarciaRejon, Numerical simulation of the flow and fiber orientation in reinforced thermoplastic injection molded products, *International Polymer Processing*, 12, 182-191 (1997).
- M.A. Martinez, E. Cueto, M. Doblare, F. Chinesta, Natural element meshless simulation of flows involving short fiber suspensions, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 115, 51-78 (2003).
- 15. G.B. Jeffery, The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid, *Proc. Roy. Soc.*, A102, (1922).
- F.P. Folgar, C.L. Tucker, Orientation behavior of fibers in concentrated suspensions, *J. Reinf. Plast. Compos.*, 3, 99 (1984).
- G.G. Lipscomb, M.M. Denn, D.U. Hur, D.V. Boger, The Flow of Fiber Suspensions in Complex Geometries, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 26, 297-325 (1988).

Simulations numériques directes à l'échelle microscopique Application aux écoulements de suspensions polydisperses concentrées

G. Beaume[†]*, P. Laure[‡] et T. Coupez*

 [†] Schneider Electric-Technopôle 38 TEC Grenoble
 * Centre de Mise en Forme des Matériaux- Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris UMR 7635 CNRS 06904 Sophia Antipolis, France
 ‡ Institut Non-Linéaire de Nice-UMR 6618 CNRS- Université de Nice Sophia Antipolis 06560 Valbonne, France

Résumé : Une méthode de simulation numérique directe a été développée pour l'écoulement de mélange de fluides newtoniens et de particules rigides de formes et tailles diverses. Cet outil de simulation devrait permettre à terme de simuler l'écoulement de fluides complexes comme les BMC (Bulk Molding Compound ; ce sont des matrices thermodurcissables contenant divers types de charges, en grande concentration : de l'alumine, des charges minérales, des nodules thermoplastiques, des fibres de renforts ...). L'écoulement étant simulé directement à l'échelle des particules, il est ensuite possible de déterminer des paramètres macroscopiques, par homogénéisation sur le volume de calcul. Nous présentons ici essentiellement des résultats concernant des mesures de viscosité effective en deux dimensions.

Mots-clé : Rhéologie, BMC , fluides chargés, fibres, simulation numérique directe, domaines fictifs, éléments finis

1. Introduction

Il existe dans la nature et dans l'industrie un grand nombre de matériaux pouvant être représentés par un mélange d'un fluide et de particules solides. Leur comportement à l'échelle macroscopique (l'échelle des vaisseaux sanguins pour l'écoulement du sang, l'échelle des pièces à mouler pour les écoulements de composites utilisés dans l'industrie, etc...) est fortement lié aux interactions entre le fluide et les particules d'une part, et entre les particules d'autre part. Pour les suspensions les plus simples (particules toutes identiques, à faible concentration, sans interaction entre elles autres que hydrodynamiques), il existe des modèles de comportement macroscopique construits par homogénéisation différentes des grandeurs microscopiques, sur un volume élémentaire représentatif du mélange. Les prédictions de ces modèles sont en bon accord avec les observations expérimentales. Néanmoins, lorsque l'on considère des suspensions plus concentrées, les modèles théoriques comportent un certain nombre de paramètres inconnus, que seules les expériences permettent de déterminer. Enfin, dans les cas les plus complexes (grande concentration volumique solide, et plusieurs populations de particules) il n'existe même pas de modèles tenant compte des interactions entre les différentes populations. On doit alors recourir à des

modèles empiriques déduits des observations expérimentales (fluide à seuil, fluide en loi puissance) pour avoir une description du comportement macroscopique du mélange.

Pour palier aux lacunes des approches classiques, une alternative intéressante consiste à construire une loi de comportement à partir de simulations numériques directes : il s'agit de simuler directement l'écoulement du fluide et des particules qu'il contient à l'échelle microscopique, sans aucune approximation ([2]). On peut ensuite moyenner les différentes grandeurs qui nous intéressent (viscosité effective, tenseur d'orientation des fibres, etc...) sur un volume élémentaire et obtenir une loi de comportement macroscopique : on parle alors d'homogénéisation numérique. Après avoir présenté le problème modèle résolu, nous décrirons brièvement la méthode numérique utilisée puis nous présenterons nos premiers calculs de viscosité apparente pour des suspensions de sphères et de fibres en 2 dimensions, et discuterons les résultats obtenus.

2. Positionnement du problème

2.1 Problème continu

On va résoudre l'écoulement considéré sur un domaine spatial Ω de géométrie simple (un rectangle de hauteur

H et longueur L), séparé en deux sous-domaines Ω_f et Ω_s , désignant respectivement les domaines fluide solide. Le domaine solide s'écrit comme la réunion des domaines associées à chaque particule *i* présente dans le domaine total :

$$\Omega_s = \bigcup_{i=1}^n \Omega_s^i \tag{1}$$

Le fluide est supposé newtonien et incompressible. On veut décrire le comportement des suspensions lors de la phase d'injection des matériaux dans les moules. Au cours de ce procédé, les temps caractéristiques d'écoulements sont tels que l'on peut négliger les forces d'inertie et de gravité. Le mouvement du fluide est donc correctement décrit par les équations de Stokes :

$$\begin{cases} \nabla_{.}\vec{u} = 0 \quad sur \quad \Omega_{f} \quad (2) \\ \nabla_{.}\underline{\sigma} = \vec{0} \quad sur \quad \Omega_{f} \quad (3) \\ \underline{\sigma} = -p\underline{I} + 2\eta_{f} \underline{\dot{\varepsilon}}(\vec{u}) sur \quad \Omega_{f} \quad (4) \end{cases}$$

Pour décrire le mouvement des particules, nous avons une approche de type domaine fictif. Ce type de méthode, proposé par Glowinski [2], consiste à étendre le calcul du champ de vitesse à Ω tout entier. Les interactions aux interfaces fluide-particule n'interviennent plus dans le problème considéré, ce qui permet d'utiliser un maillage simple et unique pour Ω entier. En contrepartie, il est nécessaire d'introduire un champ scalaire $I_{\Omega s}$ pour repérer le domaine solide, et d'imposer au fluide dans le sousdomaine solide de se comporter comme un corps rigide. avons Nous utilisé la condition équivalente d'incompressibilité et d'indéformabilité [2]. Sur Ω_s nous avons donc :

$$\begin{cases} \nabla . \vec{u} = 0 & sur \quad \Omega_s \quad (5) \\ \underline{\dot{\varepsilon}}(\vec{u}) = 0 & sur \quad \Omega_s \quad (6) \end{cases}$$

On se ramène ainsi au problème de Stokes incompressible sur tout le domaine Ω , avec la contrainte supplémentaire (6) à réimposer sur Ω_s .

2.2 Conditions limites bipériodiques en cisaillement

Le choix des conditions limites a été dicté par les applications de notre étude. Comme nous souhaitons déterminer des paramètres rhéologiques, telle la viscosité apparente, nous avons choisi des conditions limites correspondant à un écoulement en cisaillement simple. Par ailleurs, nous souhaitons déterminer des paramètres de loi macroscopiques, valables en l'absence d'effets de bord. Nous avons donc choisi d'utiliser les conditions bipériodiques de Lee-Edwards [3]: ces conditions limites permettent d'assurer la périodicité du champ de vitesse, tout en imposant un cisaillement donné. Elles s'écrivent :

$$\forall x, y \quad \begin{cases} \vec{v}(0, y) = \vec{v}(L, y) \quad (7) \\ \vec{v}(x, H) = \vec{v}(\{x - \dot{\gamma}Ht\}^*, 0) + \dot{\gamma}H\vec{e}_x \quad (8) \end{cases}$$

Avec $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement moyen imposé. De plus, lorsqu'une particule sort de la cellule de calcul, on doit l'y réinsérer en tenant compte de ces conditions limites. En réalité, la condition de périodicité porte également sur la contrainte normale imposée sur les bords. Elle s'écrit :

$$\forall x, y \quad \begin{cases} \underline{\underline{\sigma}}.\vec{n}(0, y) = -\underline{\underline{\sigma}}.\vec{n}(L, y) \\ \underline{\underline{\sigma}}.\vec{n}(x, H) = -\underline{\underline{\sigma}}.\vec{n}(\{x - \dot{\gamma}Ht\}^*, 0) \end{cases}$$

Les accolades signifient que l'abscisse $x - \dot{\gamma}Ht$ est prise modulo la largeur L de la cellule.

3. Méthode numérique

A chaque pas de temps, nous avons à résoudre un problème de Stokes incompressible, avec la condition de rigidité (6) sur le sous-domaine Ω_s et les conditions de bipériodicité (7)-(8) sur la frontière Γ du domaine Ω . Nous utilisons une méthode d'éléments finis mixtes P1+-P1 pour résoudre le problème en (\vec{v}, p) . La contrainte (6) est imposée à l'aide d'un multiplicateur de Lagrange $\vec{\lambda}_s$ défini sur Ω et les contraintes (7)-(8) à l'aide du multiplicateur $\vec{\lambda}_p$ défini sur Γ . Nous avons mis au point et utilisé une méthode de point fixe couplée avec un algorithme d'Uzawa pour imposer ces 2 contraintes. Pour une convergence plus rapide de l'algorithme, nous utilisons en fait une méthode de lagrangien augmenté [4].

3.1 Transport du domaine solide

A chaque pas de temps on doit déplacer les particules dans la cellule, en tenant compte des conditions de bipériodicité. On utilise une technique de transport lagrangien : on déplace les points (entre 1 et 3 selon la symétrie de la particule : un point pour une sphère, 2 points pour une fibre : particule allongée, et 3 points pour une particule quelconque en 3 dimensions) de la particule en interpolant le champ de vitesse fluide calculé à cette position :

$$\vec{X}_{i}(t+\Delta t) = \vec{X}_{i}(t) + \Delta t \cdot \vec{u}(\vec{X}_{i}(t))$$
(9)

Ensuite, on utilise une procédure de relocalisation des particules dans la cellule lorsque celles-ci en sortent.

3.2 Homogénéisation numérique

Il est possible de calculer à chaque pas de temps les valeurs moyennes des différentes grandeurs. Nous avons concentré notre étude sur les mesures de viscosité apparente pour les suspensions de sphères, et sur les mesures des paramètres rhéologiques équivalents (généralement notés N_s et N_p) pour des suspensions de fibres. La moyenne volumique d'une grandeur est donnée par :

$$\langle X \rangle_{\Omega_i} = \frac{1}{Vol(\Omega)} \int_{\Omega_i} X(\vec{x}) d\Omega$$
 (10)

On peut facilement montrer que la contrainte volumique moyenne s'exprime selon :

$$\left\langle \underline{\sigma} \right\rangle_{\Omega} = -\left\langle p \right\rangle_{\Omega} \underline{I} + 2\eta_f \left\langle \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}(\vec{u}) \right\rangle_{\Omega_f} + \left\langle \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}(\vec{\lambda}_s) \right\rangle_{\Omega_s} \qquad (11)$$

et la viscosité apparente de la façon suivante :

$$\eta_{app} = \frac{\left\langle \underline{\underline{\sigma}}_{xy} \right\rangle_{\Omega}}{\dot{\gamma}} \approx \eta_f + \frac{\left\langle \dot{\underline{\varepsilon}}_{xy}(\vec{\lambda}_s) \right\rangle_{\Omega_s}}{\dot{\gamma}} \quad (12)$$

4. Résultats en 2D

Les résultats présentés ici ont été obtenus en 2 dimensions, sur un domaine spatial carré.

4.1 Viscosité apparente d'une suspension de sphères

Nous avons effectué des mesures de viscosité apparente pour des suspensions de sphères toutes identiques. La majorité des modèles théoriques pour ce type de suspension relie la viscosité apparente uniquement à la concentration volumique φ en particules, selon :

$$\eta_{app}(\varphi) = \eta_f \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^{-\alpha} \quad (13)$$

La nuance entre les différents modèles se fait sur le facteur α . Un récapitulatif assez complets des modèles existants est fait par Ancey et Coussot [6]. A concentration faible, un développement limité à l'ordre 1 de la formule (13) redonne la célèbre formule d'Einstein [7]. Dans la formule (13), pour des concentrations importantes, la concentration volumique maximale φ_m influe beaucoup plus sur la valeur de la viscosité calculée que le paramètre α . Pour comparer nos résultats avec les modèles théoriques, nous avons fait des mesures de viscosité à un instant donné, sur une configuration spatiale fixe de 9 particules, régulièrement réparties dans la cellule (la répartition correspond à un réseau cubique en 2 dimensions) et nous avons pris différentes valeurs pour le rayon des particules. Avec cette approche, nous avons donc pu faire varier la concentration φ tout en travaillant à φ_m fixé. Nous avons tracé sur la figure 2 l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration solide :



Fig 2 : Viscosité apparente pour une configuration cubique 2D de disques dans une cellule carré. Les losanges et les triangles représentent les viscosités calculées pour différents rayons, avec les conditions limites bipériodiques (losanges) et avec des conditions limites de Dirichlet (triangles). En pointillé nous avons tracé la viscosité apparente calculée avec la formule d'Einstein (formule linéaire, valable à faible concentration)

Qualitativement, on retrouve le bon comportement pour la viscosité apparente en fonction de la concentration solide : croissance linéaire à faible concentration, et croissance exponentielle à forte concentration. Néanmoins, la croissance exponentielle observée est plus faible que celle obtenue expérimentalement (et prévue par les modèles théoriques, pour $\varphi_m = \pi/4$, compacité maximale d'un réseau cubique 2D). On peut proposer 2 explications pour ce phénomène : premièrement, les calculs effectués sont en 2 dimensions et ne représentent donc pas de façon réaliste une suspension de sphères en 3 dimensions. Et deuxièmement, les effets de bords sont moins importants dans nos simulations que dans les viscosimètres réels. Les parois induisent en effet des taux de cisaillement très forts entre les bords et les particules, lorsque celles-ci se rapprochent trop des parois. Ces effets de bords augmentent ainsi les taux de déformation dans le fluide intersticiel, et conduisent à des valeurs plus élevées de la viscosité. Hwang et al [9], qui ont effectuer les

mêmes simulations (mesure de viscosité 2D pour des suspensions de sphères, avec conditions limites bipériodiques) obtiennent également des valeurs de viscosité plus faibles que celles prévues par les modèles théoriques. Pour appuyer cette explication, nous avons effectuées des mesures de viscosité pour les mêmes configurations, mais avec des conditions limites classiques (de Dirichlet), c'est-à-dire en présence de parois. Nous obtenons effectivement des viscosités plus grandes avec des conditions limites standards (c'est-àdire avec effets de bord) qu'avec des conditions limites bipériodiques. Notre méthode permet donc de quantifier les effets de bord sur les paramètres rhéologiques du mélange.

4.3 Viscosité apparente d'une suspension de fibres

Nous avons également effectué des calculs de coefficients rhéologiques pour une suspension de fibres. Ces calculs restent préliminaires ; ils nous permettent, au stade de développement de l'outil de simulation auquel nous nous trouvons, de valider notre approche pour des particules non sphériques. La description de l'orientation d'une population de fibres se fait à l'aide des tenseurs d'orientation d'ordre 2 et d'ordre 4, définis comme suit :

$$\begin{cases} \underbrace{\underline{a}_{2}}_{=} = \frac{1}{N_{f}} \sum_{k=1}^{N_{f}} \vec{p}_{k} \otimes \vec{p}_{k} \quad (14) \\ \underbrace{\underline{a}_{4}}_{=} = \frac{1}{N_{f}} \sum_{k=1}^{N_{f}} \vec{p}_{k} \otimes \vec{p}_{k} \otimes \vec{p}_{k} \otimes \vec{p}_{k} \quad (15) \end{cases}$$

Avec N_f le nombre de fibres dans le domaine, et \vec{p}_k le vecteur orientation de la fibre k. Ces tenseurs sont directement calculés à partir du positionnement des fibres dans la cellule. Les modèles théoriques relient ensuite la contrainte effective aux tenseurs d'orientation selon la relation générale suivante, proposée par Tucker [10] :

$$\left\langle \underline{\sigma_s} \right\rangle_{\Omega} = \eta_f N_s \left[\left\langle \underline{\dot{\varepsilon}}(\vec{u}) \right\rangle_{\Omega_f} \underline{\underline{a}_2} + \underline{\underline{a}_2} \cdot \left\langle \underline{\dot{\varepsilon}}(\vec{u}) \right\rangle_{\Omega_f} \right] + \eta_f N_p \left[\underline{\underline{a}_4} : \left\langle \underline{\dot{\varepsilon}}(\vec{u}) \right\rangle_{\Omega_f} \right] \\ = \eta_f F(\underline{\underline{a}_2}, \underline{\underline{a}_4}, \left\langle \underline{\dot{\varepsilon}}(\vec{u}) \right\rangle_{\Omega_f}, N_s, N_p)$$
(16)

Nous avons effectué des calculs de contrainte effective pour une supension de fibres (rapport de forme égal à 10) , en statique, pour différentes orientations. Nous avons ensuite calculé les valeurs optimales pour les coefficients N_s et N_p , par une méthode de moindres carrés. Nous obtenons comme valeurs N_s = 0.5 et N_p = 5,1. Les ordres de grandeur obtenus pour les coefficients sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature (N_s << N_p), et l'écart relatif moyen entre les valeurs calculés directement et indirectement est de 6 pourcent.

5. Conclusion et perspectives

Les mesures de paramètres rhéologiques effectuées sur des suspensions à faible concentration donnent des résultats tout à fait en accord avec les modèles théoriques. La formulation utilisée permet également d'introduire ou non des effets de bord, ce qui permet de quantifier ces effets sur les paramètres mesurés. L'outil développé est d'ores et déjà utilisable pour des cas plus complexes, avec une plus grande concentration, et plusieurs populations de charges.

[1] Glowinski, G., Pan, T-W., Hesla, T. I. & Joseph, D.D (1999) A distributed lagrange multiplier/fictitious domain method for particulate flow. Int. *J. of Multiphase flow*,25: 755-794.

[2] Diaz-Goano, C., Minev, P. D., Nandakumar, K. (2003) A fictitious domain/finite element method for particulate flows. *J. of Computational Physics*,192: 105-123.

[3] Lees, A.W., Edwards S.F., (1972) The computer study of transport processes under extreme conditions, J. Phys. C 5, 1921.

[4] Fortin M., Glowinski R. (1983) Augmented lagrangian methods: applications to the Numerical solution of boundary value problems, Amsterdam (book).

[5] Osher, S., and Sethian (1988) J.A., Fronts Propagating with Curvature-Dependent Speed: Algorithms Based on Hamilton-Jacobi Formulations, Journal of Computational Physics, 79, 12-49.

[6] Ancey, C. Coussot, P. (1999) Rhéophysique des pâtes et des suspensions, *EDP Sciences*.

[7] Einstein A., (1956) Investigation of the brownian movement, New York, Dover Publications (English translation of Ann Physik, 19, p 286 (1906) and p 591 (1911)).

[8] Lootens D., (2004) Ciments et suspensions concentrées modèles, Ecoulement, encombrement et floculation, Ph.D thesis, ESPCI.

[9] Hwang W.R., Hulsen M.A., Meijer H.E.H (2004) Direct simulation of particle suspension in sliding biperiodic frames, J. Comput. Phys. 194, 742-772.

[10] Tucker C.L. (1991) Flow regimes for fibers suspensions in narrow gaps, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 39, 239-268.

Modèle rhéologique des granulaires secs et pâteux

P. Mills

Laboratoire des Milieux Divisés et des Interfaces CNRS, UMR 8108 Université de Marne la vallée, 77454 Marne la Vallée Cédex 2, France

Résumé : La contrainte frictionnelle des milieux granulaires au voisinage de la transition de blocage est liée à la formation d'amas de particules rigides dont nous avons étudié les caractéristiques en fonction de la pression imposée, de la fraction volumique et du cisaillement. Nous avons montré que la dépendance de cette contrainte avec le cisaillement est telle que tout écoulement est instable au voisinage de la transition de blocage. La relaxation des systèmes granulaires entre deux états (écoulement-blocage) engendre en moyenne une force de friction proportionnelle à la vitesse qui favorise la localisation de la déformation.

Mots-clé : Rhéologie, milieux granulaires secs, pâtes.

1. Introduction

Quand un ensemble de grains est cisaillé, des structures très hétérogènes peuvent apparaître aux faibles cisaillements. La formation de ces structures dépend du type d'interaction, hydrodynamique ou frictionnelle, entre particules. Lorsque les particules sont colloïdales (diamètre < 1µm) un comportement rhéoépaississant peut apparaître au delà d'un taux de cisaillement critique d'autant plus élevé que la suspension est diluée (Melrose and Ball 2004, Lootens et al. 2005 [1]). Nous nous intéressons ici aux systèmes athermiques de grosses particules (diamètre>>1µm). Ces systèmes sont rhéodilatants à partir de déformations très faibles. Le régime frictionnel est le même pour les granulaires secs et pâteux. Au-delà d'un cisaillement critique (Huang et al.2005 [2]), les régimes lubrifiés et collisionnels denses sont décrits par des lois de comportements différentes. Après avoir établi une expression de la contrainte collisionnelle dans le cas sec, nous nous sommes intéressé plus particulièrement à la liaison entre la microstructure très hétérogène et les propriétés des régimes d'écoulement qui apparaissent au voisinage du blocage(jamming). Ces régimes, correspondent à des écoulements de type quasi statique où la déformation peut être instable et localisée.

2. Equation d'état des milieux granulaires denses

A pression imposée, la fraction volumique moyenne ϕ est gouvernée par un échange dynamique, contrôlé par le taux de cisaillement, entre une population de particules encagées fortement corrélées et de concentration ϕ * et une population de particules libres faiblement corrélées.

2.1 Equation centrale

L'équation d'évolution du volume libre moyen par unité de volume : $\upsilon = 1 - \frac{\phi}{\phi^*}$ dans un écoulement de cisaillement simple est gouvernée par la compétition entre deux processus :

$$\frac{d\upsilon}{dt} = -\frac{\upsilon}{\tau} + a(1-\upsilon)\dot{\gamma} \quad ; \quad \tau_i = d\sqrt{\frac{\rho_0}{P}}; \quad \tau_v = \frac{\eta}{P}$$

où P est la pression et ϕ * la fraction volumique de transition entre particules fortement corrélées et particules libres. Le premier terme du membre de droite correspond à une structuration du milieu granulaire tandis que le second terme correspond à une évolution antagoniste ; τ_i et τ_v sont respectivement les temps de structuration inertiel et visqueux **pour une particule**.

En régime stationnaire on obtient une équation d'état du système :

$$\phi - \phi^* = a \phi \dot{\gamma} \tau$$
$$\phi - \phi^* \approx \dot{\gamma} d \sqrt{\frac{\rho}{P}} = I_c$$
⁽¹⁾

dans le cas sec. Ce résultat correspond aux simulations numériques de da Cruz et Chevoir [3]. Dans le cas des granulaires pâteux :

$$\phi^* - \phi \approx \dot{\gamma} \frac{\eta}{P} = I_v$$

où η est la viscosité de la pâte.

2.2.Contrainte de cisaillement collisionnelle (cas sec).

On considère un écoulement de cisaillement suivant ox ; y désignant la variable dans une direction perpendiculaire.

La contrainte collisionnelle est la somme de la contrainte due aux particules encagées et de celle liée aux particules libres. N particules libres génèrent dans le champ de cisaillement une configuration qui constitue un agrégat solide. Ces N particules avaient chacune une quantité de mouvement $m \dot{\gamma} d$. La formation d'un agrégat se fait à partir d'un germe. Une onde de compression se propage à partir de ce germe préférentiellement suivant l'axe de déformation de compression dans le champ de cisaillement, sur une longueur $Z(\phi)$. Chacune des particules de l'amas transmet au moment de la formation de l'agrégat rigide, une quantité de mouvement $m \dot{\gamma} d$

en un temps qui est typiquement de l'ordre de Z /c, c étant la vitesse du fi

ront de compaction~
$$\sqrt{\frac{P}{\rho}}$$
, (la quantité de

mouvement est ensuite transmise à la vitesse du son dans le solide). La force transmise en y au moment de la formation de l'agrégat formation de l'agrégat est $(\phi/d^D)Z^D m\dot{\gamma}d/(Z/c) = Z^{D-1}\phi m\dot{\gamma} c/d^{D-1}$ est donc :

Où D est la dimension de l'espace.

Cette force est répartie sur Z^{D-1} qui constituent l'intersection de l'agrégat avec un plan ou une droite en y. Finalement la partie collisionelle de la contrainte due aux agrégats est :

$$\Sigma^{col} \approx \phi m d^{1-D} \dot{\gamma} \sqrt{\frac{P}{\rho}} = d \sqrt{\rho P} \dot{\gamma} = \eta_{col} \dot{\gamma}$$

2. Oscillations de relaxation et/ou localisation de la déformation.

Dans les milieux granulaires et aussi dans de nombreux fluides complexes, on observe prés de la transition de blocage une localisation de la déformation et des fluctuations de grande amplitude. Dans les milieux granulaires secs ou pâteux, la contrainte au voisinage du blocage est liée aux interactions frictionnelles entre particules. Soit f la probabilité pour une particule de faire partie d'un agrégat ; cette probabilité est donnée dans

$$[5] f \approx \frac{1}{1+bI} \quad \text{et finalement}:$$
$$\Sigma^{fri} = f \mu P$$

où µ est le coefficient de friction interne. Nous verrons plus loin que, au voisinage du blocage, f décroît avec un cisaillement croissant. Or il est établi que dans ce cas un écoulement est instable[4]. La transition de l'écoulement frictionnel vers un écoulement collisionnel ou un écoulement visqueux se produit pour un cisaillement critique défini par l'égalité de la contrainte frictionnelle et des contraintes collisionnelle ou visqueuse:

 $\mu P = d \sqrt{\rho P} \dot{\gamma}_{cc}$ dans le cas sec,

ou : $\mu P = \eta \dot{\gamma}_{cv}$ dans le cas visqueux.

Suivant le type d'écoulement, le système relaxe entre deux états et/ou se structure en localisant la déformation.

3.1 Taille des amas et longueur de corrélation

Le temps caractéristique $d\sqrt{\frac{\rho}{P}}$ correspond à un temps de structuration pour une particule individuelle (il faut souligner que ce temps est toujours très inférieur au temps d'expérience $\frac{1}{\dot{\gamma}}$). Comme nous l'avons vu, un état stationnaire ne peut être obtenu que si le temps de structuration collectif est égal au temps de destructuration $\frac{1}{\gamma}$. Si nous supposons que le temps de structuration collectif est proportionnel au temps de structuration individuel et au nombre N de particules dans un amas (Fig.1), le temps collectif peut s'écrire :

$$\tau_{col} \approx N \ d \sqrt{\frac{\rho}{P}}$$

La condition d'obtention d'un équilibre stationnaire s'écrit alors :

$$\tau_{col} \approx N \ d \sqrt{\frac{\rho}{P}} \approx \frac{1}{\dot{\gamma}}$$



FIG. 2: Picture of the clusters : (a) I = 0.025, (b) I =0.1.

Fig.1. On voit sur cette figure les amas de particules encagées de taille ζ pour deux valeurs du nombre inertiel I.(simulations numériques 2D de P.Rognon [5])

Cette condition associée à la loi de masse :

 $(\frac{\zeta}{d})^D \approx N$ conduit à la relation obtenue par simulation

numérique:

$$\left(\frac{\zeta}{d}\right)^D \approx I^{-1} \qquad (2)$$

Si nous comparons cette dernière relation à celle que nous avons proposée comme équation d'état (équ.1), on obtient la dépendance entre la longueur de corrélation ζ et la fraction volumique ϕ :

$$\frac{\zeta}{d} \approx \frac{1}{\left(\phi^* - \phi\right)^{\frac{1}{D}}}$$

La dimension D obtenue par simulation numérique dans le cas bidimensionnel est très proche de la dimension d'espace[5]. On peut prédire que pour les écoulements en trois dimensions, D sera proche de 3. Une étude expérimentale de la variation de la longueur de corrélation dans un écoulement le long d'un plan incliné par Pouliquen [6] permet de vérifier cette conjecture.

3.2 Longueur de corrélation dans un écoulement le long d'un plan incliné.

L'équation de conservation de la quantité de mouvement projetée suivant la direction de l'écoulement faisant un angle θ avec l'horizontale s'écrit :

$$d\sqrt{\rho P} \quad \dot{\gamma} \approx \rho g \left(\theta - \theta_s\right) (H - y) \tag{3}$$

où H est l'épaisseur de l'écoulement et θ_s l'angle de repos. D'autre part la pression P est :

 $P = \rho g (H - y)$ A partir de (2) on obtient aisément : $I \approx \theta - \theta_s \qquad (4)$ et finalement, à partir de (2) et de (4) : $\zeta \qquad 1$

$$\frac{5}{d} \approx \frac{1}{\left(\theta - \theta_s\right)^{\frac{1}{3}}} \qquad (5)$$

Cette expression est comparée aux résultats expérimentaux de Pouliquen [6] (Fig. 2)



Fig.2. La longueur de corrélation mesurée à la surface d'un écoulement sur un plan incliné pour différents angles

d'inclinaison θ (0)[6] est comparée à l'expression (5) (en trait plein)

Le nombre de Froud défini comme la vitesse moyenne suivant x, $\langle V \rangle$, divisée par $\sqrt{g H}$ se calcule aisément à partir de l'intégration de l'équation (3).

$$F = \frac{\langle V \rangle}{\sqrt{g H}} \approx \frac{\theta - \theta_s}{d} H \quad (6)$$

La comparaison de l'équation (6) avec les résultats de Pouliquen [7] conduit à une expression de H_{stop} associée à la longueur de corrélation ζ :

$$H_{stop} \approx \frac{d}{\theta - \theta_s} \approx (\frac{\zeta}{d})^3$$

4.1 Génération d'un terme de friction proportionnel à la vitesse

Une contrainte de friction proportionnelle à la vitesse a pour origine des instabilités de type « blocageécoulement ou jam -flow» générées localement par du flambement dans les écoulements granulaires ou par des transitions T1 dans les mousses.

Considérons une particule de vitesse V freinée lors de son interaction avec un agrégat transitoire de vitesse V_s pendant un temps égal à la longueur caractéristique de l'interaction δ divisée par la vitesse d'une onde de compression : soit f_{xx} la force subie par la particule.

$$f_{xx} \approx -\rho \ d^{3}(V - V_{s}) \frac{1}{\delta \sqrt{\frac{\rho}{P}}}$$
et
$$\sigma_{xx} \approx -d(V - V_{s}) \sqrt{\rho P} \frac{1}{\delta}$$

La dérivée $\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x}$ est un terme fluctuant dans le temps dont la valeur moyenne est :

 $\partial \sigma$ — 1

$$<\frac{c\sigma_{xx}}{\partial x}>_{time}\approx -d\sqrt{\rho P} < V - V_s > \frac{1}{\delta^2} = -\eta \frac{ \delta^2}{\delta^2}$$

3.2 Localisation

Au cours du temps
$$1/\dot{\gamma}$$
, les termes $\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x}$ et $\frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y}$

fluctuent alternativement avec un poids que l'on supposera égal. On en déduit une équation de type Brinkman gouvernant le champ de vitesse V pour un écoulement de cisaillement simple :

$$-\frac{\langle V-V_s\rangle}{\delta^2} + \frac{d^2}{dy^2} < V > -\frac{\kappa\mu P}{\eta} = O$$

Pendant la fraction de $1/\dot{\gamma}$ où un amas occupe tout l'écoulement, la contrainte est purement frictionnelle et

$$V_s = \frac{\kappa \mu P}{\eta \delta^2}$$
, et finalement :

$$-\frac{\langle V \rangle}{\delta^2} + \frac{d^2}{dy^2} \langle V \rangle = O$$

 V_s = V dès que la taille des 'amas devient inférieure à celle de l'écoulement.

Les solutions de l'équation (7) associée aux conditions aux limites conduisent à des déformations localisées près des parois telles que les profils de vitesse soient exponentiels.

Conclusion.

Les amas de particules encagées sont responsables du blocage lorsqu'ils envahissent tout l'écoulement. La taille de ces amas a été reliée au nombre inertiel I et à la contrainte frictionnelle commune aux granulaires secs et pâteux. La décroissance de cette contrainte frictionnelle avec le cisaillement est à l'origine de l'instabilité des écoulements qui se traduit par des fluctuations du système entre deux états et/ou par une *localisation* des déformations. Nous avons montré qu'une relaxation blocage-écoulement du système engendre en moyenne une force de friction proportionnelle à la vitesse. La déformation peut alors être localisée au voisinage des parois où le profil de vitesse est exponentiel.

Références.

[1]Melrose and Ball D.Lootens,H.van Damme,Y.Hémar, and P.Hébraud *Phys.Rev.Lett.* 95, 268302 (2005)

[2]N.Huang, G.Ovarlez, F.Bertrand, S.Roddts, P.Coussot, and D.Bonn. *Phys.Rev.Lett* 94, 028301 (2005)

[3] F da Cruz, S.Emam, M.Prochnow, J.N. Roux,
F. Chevoir - *Physical Review E*, 72, 021309 (2005)
[4]C.Y.David Lu, P.D. Olmsted, and R.C. Ball, *Phys.Rev.Lett.*84, 642 (2000)
[5]P.Mills, P.Rognon and C.Chevoir, *Powders and Grains* 365 (2005)
[6]O.Pouliquen *Phys.Rev.Lett.*93 (2004)
[7]O.Pouliquen, *Phys.Fluids.* 11 (1999)

Simulation de la sédimentation d'une suspension

de sphère par un modèle diphasique

J. Chauchat¹, S. Guillou² et K. D. Nguyen¹

¹ Laboratoire M2C – UMR 6143. 2-4 rue des Tilleuls, 14032 Caen Cedex ² LUSAC – EA 2607. BP 78, 50130 Octeville

Résumé : Dans cette communication nous présentons des résultats de simulations réalisées avec un modèle diphasique de transport sédimentaire dans le cas de la sédimentation en eau calme. Les résultats sont comparés avec des mesures expérimentales. La sédimentation de deux matériaux est étudiée : une suspension « modèle » de particules sphériques et une suspension de vase réelle. Les profils de contrainte issus du modèle sont présentés et discutés.

Mots-clefs : Propriétés rhéologiques / sédimentation / modèle diphasique.

1. Introduction

Les estuaires sont le siège d'envasement, les sédiments à l'origine de ce phénomène chutent pour former une couche très turbide près du fond de propriétés rhéologiques spécifiques. Nous abordons le problème du transport de sédiments par une approche à deux phases, fluide-particule pour laquelle un modèle numérique a été développé antérieurement [1].

Nous nous intéressons plus particulièrement ici à la simulation de la sédimentation de particules sphériques en eau calme avec ce modèle et aux propriétés rhéologiques qui apparaissent dans le lit sédimentaire. Dans un premier temps, nous confrontons les résultats du modèle diphasique avec des données expérimentales obtenues pour des billes de polystyrène dans de l'huile de silicone [2]. Dans un second temps, nous présentons les résultats du modèle sur le comportement de matériaux cohésifs de type vases [3].

2. Description mathématique et numérique du modèle

Dans l'approche à deux phases (fluide - particule solide) on considère que les mouvements de chaque phase sont régis respectivement par deux équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvements. Ainsi en notant k, l'indice désignant la phase fluide f ou la phase solide s, les équations de conservation sont données respectivement par (1) et (2).

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_k \rho_k) + \vec{\nabla} \cdot \left(\alpha_k \rho_k \vec{u}_k \right) = 0$$
(1)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\alpha_{k} \rho_{k} \overrightarrow{u_{k}} \right) + \overrightarrow{\nabla} \cdot \left(\alpha_{k} \rho_{k} \overrightarrow{u_{k}} \wedge \overrightarrow{u_{k}} \right) = \overrightarrow{\nabla} \cdot \left(\alpha_{k} \left(- p_{k} \overrightarrow{I} + \overrightarrow{\tau_{k}} \right) \right) \\ \xrightarrow{\rightarrow} + \alpha_{k} \rho_{k} \overrightarrow{g} + p_{k} \overrightarrow{\nabla} \alpha_{k} + \overrightarrow{M_{k}}$$
(2)

 $a_k p_k g + p_{ki} v a_k + m_k$ Dans ces équations, $a_k, \vec{u_k}, \rho_k$ représentent respectivement la fraction volumique, le vecteur vitesse et la masse volumique de la phase k. \vec{g} est le vecteur accélération de la Pesanteur. p_k représente la pression de la phase k et $\overline{\tau_k}$ le déviateur des contraintes visqueuses. Les deux derniers termes de la relation (2) représentent les transferts de quantité de mouvements entre les deux phases. Ils font apparaître p_{ki} , la pression interfaciale, et

 $\overrightarrow{M_k}$, la résultante des forces agissant sur la phase k.

Dans le cas de la sédimentation, $\overrightarrow{M'_s}$ se réduit à la force de traînée. Le principe des actions réciproques impose alors que : $\overrightarrow{M'_f} = -\overrightarrow{M'_s}$.

$$\overrightarrow{M_s} = \frac{3}{4} C_D \frac{\alpha_s \rho_f}{d} \left\| \overrightarrow{u_f} - \overrightarrow{u_s} \right\| \left(\overrightarrow{u_f} - \overrightarrow{u_s} \right) \alpha_f^{-1.7}$$
(5)

 M'_{s} est calculé sur la base de la relation (5) en fonction de la vitesse relative entre les phases, du diamètre des particules d, des fractions volumiques des phases solide et liquide, et du coefficient de traînée C_D évalué avec la relation (6) en fonction du nombre de Reynolds particulaire et de la fraction volumique de la phase solide α_{s} [5].

$$C_{D} = \frac{24}{\text{Re}_{p}} \left(1 + 0.15 \,\text{Re}_{p}^{0.687} + \frac{0.0175 \,\text{Re}_{p}}{1 + 4.25 \times 10^{4} \,\text{Re}_{p}^{-1.16}} \right)$$
(6)
avec $\text{Re}_{p} = \frac{\alpha_{f} d \left\| \overrightarrow{u_{f}} - \overrightarrow{u_{s}} \right\|}{v_{f}}$

La pression de la phase solide à l'interface fluide-solide est donnée par l'équation de Laplace $(p_{si} = p_{fi} + 4\sigma_p/d)$ en fonction de la tension de surface σ_p et du diamètre des particules d, ainsi que de la pression interfaciale du fluide p_{fi} . Ce dernier terme est évalué en fonction des caractéristiques de l'écoulement par $p_{fi} = p_f - 1/4 \rho_f \| \overrightarrow{u_f} - \overrightarrow{u_s} \|$. L'équation (3) met en relation le déviateur des contraintes et les tenseurs des taux de déformation pour les deux phases $(\overline{D_e} et \overline{D_f})$.

$$\alpha_k \overline{\tau_k} = \mu_{ks} \overline{D_s} + \mu_{kf} \overline{D_f} \text{ avec} : \begin{cases} \mu_{ff} = \alpha_f \mu_f \\ \mu_{fs} = \alpha_s \mu_f \end{cases}; \begin{cases} \mu_{ss} = \alpha_s \beta \mu_{fs} \\ \mu_{sf} = \alpha_s \beta \mu_{ff} \end{cases}$$
(3)

$$\beta = \frac{5}{2} + \frac{9}{4} \left(\frac{1}{1 + h/d} \right) \left[\frac{1}{2h/d} - \frac{1}{1 + 2h/d} - \frac{1}{(1 + 2h/d)^2} \right] \frac{1}{\alpha_s}$$
(7)
avec $h/d = \frac{1 - (\alpha_s / \alpha_s^{\max})^{1/3}}{(\alpha_s / \alpha_s^{\max})^{1/3}}$

Le paramètre
$$\beta$$
 prend en compte l'interaction entre les particules. Il est fonction de la distance interparticulaire *h* et du diamètre *d* des particules. La formulation retenue est

celle proposée par Graham (1981) [4]. Les détails concernant la résolution du système précédemment décrit sont présentés par Barbry et al. [1] [6]. Les auteurs ont développé un modèle bidimensionnel vertical X/Z à deux phases en différences finies (schéma upwind 1^{er} ordre) pour le transport des particules fines en estuaire. Un maillage de type Eulérien-adaptatif a été mis en place pour prendre en compte les évolutions de la surface libre (Guillou et al. [7]), tandis qu'un algorithme à pas fractionnaire est utilisé pour résoudre le problème couplé.

3. Cas d'une suspension de billes de polystyrène

Dans un premier temps, nous avons étudié une suspension de billes de polystyrène (diamètre 290 ± 30 microns, densité 1,05 kg/m³) dans de l'huile de silicone (viscosité 20 mPa/s, densité 0,95 kg/m³). Pour ce cas, nous disposons de l'évolution du profil de concentration au cours du temps obtenue par IRM au LMSGC (Champssur-Marne) [2]. Une procédure de mélange a été appliquée pour obtenir un profil de concentration uniforme ($\alpha_s = 0.48$) à l'instant initial. Les profils de concentration ont été moyennés sur 16 profils échantillonnés toute les 3 secondes.

Numériquement, nous avons utilisé un maillage raffiné près du fond, constitué de 11 mailles sur l'horizontale et de 91 mailles sur la verticale. Le pas de temps est fixé à

 5.10^{-4} s avec au moins 3 itérations de convergence pour le bouclage des non-linéarités.



Figure 2 : Evolution temporelle de la position des interfaces

Sur la Figure 1 ont été représentés les isocontours de fraction volumique calculés en deux dimensions dans la cuve de sédimentation. On observe, comme cela a été relaté par Wallis [8], la présence de deux interfaces, l'une entre l'eau claire et la suspension d'une fraction volumique moyenne de 0,48, l'autre entre cette suspension et une suspension dense de fraction volumique maximale de 0,6. Cette dernière interface correspond à la lutocline. Les positions de ces interfaces évoluent en sens contraire dans le temps comme le montre la Figure 2, où les résultats expérimentaux et de calculs sont reportés. Les profils verticaux de fraction volumique de la phase solide ainsi que de la contrainte normale $(\overline{\tau_{zz}})$ sont présentés pour différents instants sur la Figure 3. Le profil de concentration expérimental à l'instant initial n'a pu être déterminé. Le premier point de mesure a donc été recalé dans le temps en imposant à la courbe de l'évolution temporelle de la lutocline expérimentale de passer par l'origine. La comparaison des profils de fraction volumique numérique et expérimentaux confirme le bon comportement du modèle diphasique avec les hypothèses de la section 2 dans le cas de la sédimentation de particules sphériques non cohésives.

Les profils de contrainte normale obtenus par le modèle (Figure 3.b) sont caractérisés par un saut dans l'ordre de grandeur des contraintes. Celui-ci correspond à la

les

position verticale de la lutocline et à son évolution temporelle (Figure 3a). Au-dessus de ce saut les contraintes visqueuses sont assez faibles (10^{-5} Pa) alors qu'au-dessous elles avoisinent les 10^6 Pa . D'un côté il y a une suspension en cours de sédimentation et de l'autre il y a une suspension très concentrée de particules en contact les unes avec les autres, les mouvements y sont quasi nuls. Un comportement s'approchant d'un solide élastique semble y émerger. La viscosité y est très grande (3.10^{13} Pa.s) due à une valeur très importante du facteur d'amplification comme le montre la Figure 4.



Figure 3 : Profils de fraction volumique (a) et de contrainte normale (b) à différents instants moyennés sur 16 profils échantillonnés toute les 3 secondes. Comparaison avec les profils expérimentaux du LMSGC.



Figure 4 : Evolution du paramètre d'amplification de la viscosité en fonction de α_s

En effet le facteur d'amplification diverge lorsque la fraction volumique de la phase solide approche de la fraction maximale ($\alpha_s^{max} = 0.6$), c'est-à-dire lorsque la distance interparticulaire tend vers zéro. Pour des raisons évidentes de calcul numérique nous avons limité l'écart entre α_s et α_s^{max} à 10⁻¹⁵. Une valeur supérieure de cette

limite ne permet pas le blocage au sein de la suspension concentrée et la fraction volumique peut dépasser la valeur maximale prescrite dans la relation (7).

4. Cas d'une suspension de vase réelle

Nous avons ensuite étudié une suspension de vase réelle (vase de la Rance) pour laquelle nous disposons du suivi de la position de l'interface eau claire-sédiment en fonction du temps [3]. Ces mesures ont été obtenues dans une colonne de sédimentation de 50 cm de hauteur, pour une concentration initiale de 50 g/L ($\rho_s=2537 \text{ kg/m}^3$) dans de l'eau de mer ($\rho_f=1025 \text{ kg/m}^3$, $\mu_f=1,073 \text{ mPa/s}$).

Nous avons utilisé le même maillage que dans le cas précèdent et un pas de temps de 1 s. La fraction volumique maximale α_s^{max} est fixée à 0,1182 ce qui correspond à une concentration massique de 300 g/l, qui concentration maximale estimée est la d'après l'expérience. Cette valeur de la fraction maximale est nettement inférieure à la valeur théorique pour des particules sphériques. Dans le cas d'une vase réelle, elle peut être assimilée au « point de gel » qui correspond à la limite entre la sédimentation et la consolidation. Comme le montre la Figure 5, la position de l'interface eau claire - sédiment s'arrête brusquement quelque soit le diamètre des particules utilisées pour la simulation. Le ralentissement de la chute de l'interface observé sur la courbe expérimentale à partir de 30 minutes est caractéristique de la chute entravée. Celle-ci est liée à l'existence d'interactions entre les particules et à la formation d'agrégats sous l'effet du processus de floculation. Ce dernier n'étant pas pris en compte, actuellement, dans les hypothèses du modèle diphasique, ce ralentissement n'est pas simulé. Les résultats obtenus avec les cinq diamètres de particule (12, 16, 20, 25 et 35 µm) illustrent la forte dépendance du modèle au diamètre et par conséquent la prépondérance de la force de traînée dans le processus de sédimentation. D'après l'analyse granulométrique de l'échantillon le diamètre moyen est de 8 µm avec une population secondaire à 35 µm et la présence non négligeable de colloïdes. La polydispersion du diamètre des sédiments cohésifs constitue une difficulté majeure pour la modélisation du transport sédimentaire.



Figure 5 : Evolution temporelle des interfaces.



Figure 6 : Profils de concentration (a) et de contrainte normale (b) à différents instants pour les particules de diamètre 20 µm.

Les profils de concentration et de contrainte normale (Figure 6) montrent l'apparition d'un fond sédimentaire fortement concentré avec des concentrations de 300 g/l. Comme nous l'avions observé dans le cas de la suspension de billes de polystyrène (section 3), la contrainte normale atteint des valeurs extrêmement fortes (10^6 Pa) dans le fond sédimentaire alors qu'elles sont très faibles dans la suspension (10^{-10} Pa) .

5. Discussion et conclusion

Les résultats que nous avons obtenus montrent que le processus prépondérant pendant la phase de sédimentation est la force de traînée. Dans la suspension concentrée, c'est la contrainte normale qui devient prépondérante et assure le blocage de la suspension lorsque la fraction volumique approche de sa valeur maximale.

Les valeurs fortes de la contrainte normale en-dessous de la lutocline sont liées directement au limiteur imposé pour le calcul du facteur d'amplification (β). Ces valeurs sont

donc à prendre avec beaucoup de prudence et une comparaison avec des mesures expérimentales devra être menée.

Le diamètre des particules est un paramètre essentiel de la simulation. Nous avons illustré ce propos en montrant la grande sensibilité du modèle au diamètre des particules dans le cas de la sédimentation d'une vase réelle. Ceci confirme l'importance de la traînée pendant la phase de sédimentation et souligne l'importance de la polydispersion de la taille des particules d'un échantillon. Afin de modéliser le comportement d'une suspension de vase réelle, le processus de floculation devra être pris en compte dans les équations du modèle.

Remerciements

Les auteurs remercient le CETMEF pour le financement de la thèse J. Chauchat (contrat N°05-510006-000-228-6034). Les auteurs souhaitent également remercier le CRIHAN pour les moyens de calculs.

Référence

[1] Barbry N., Guillou S. and Nguyen K. D. (2000), Une approche diphasique pour le calcul du transport sédimentaire en milieux estuariens. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences (série II B)* 328:pages 793 -- 799.

[2] Pham Van Bang D., Lefrançois E., Ovarlez G. et Bertrand F (2006), MRI experimental and 1D FE-FCT numerical investigation of the sedimentation and consolidation. 7th *International Conference on Hydroinformatics*. Nice, France.

[3] Thiébot J. et Guillou S. (2006), Simulation of processes acting on water-sediment mixtures in estuaries, *Conference on Hydraulic Engineering*, Dresden 2006, p. 141-148 (2006).

[4] Graham A. L. (1981), On the viscosity of suspensions of solide spheres. *Applied Science Research* 37:pages 275 -- 286.

[5] Drew D. A. and Lahey R. T. (1993), *Analytical modelling of multiphase-flow, Particulate two-phase flows chapter 16*, pages 509 -- 566. Butterworth-Heinemann series on chemical engineering. Rocco.

[6] Barbry N. (2000), Modélisation du transport sédimentaire en milieux estuariens selon une approche diphasique (fluideparticule). Thèse, Université de Caen.

[7] Guillou S., Barbry N. et Nguyen K. D. (2000), Calcul numérique des ondes de surface par une méthode de projection et un maillage eulérien adaptatif. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences (série II B)* 328:pages 875 – 881.

[8] G. Wallis (1969), *One-dimensional Two-phase Flow*, 408 pages. McGraw-Hil.

Une approche des phénomènes de recirculation lors de la mise en œuvre de suspensions de fibres courtes par un écoulement de cavité.

E. Pruliere, A. Ammar, N. El Kissi, F. Chinesta

Laboratoire de Rhéologie – 1301 rue de la piscine, BP 53, 38041 Grenoble Laboratoire de Mécanique des Systèmes et des Procédés – 151 Bd de l'Hôpital, 75013 Paris

Résumé : Nous parlons ici de la résolution numérique de l'écoulement d'une suspension de fibres courtes dans une cavité recirculante. Nous commençons par étudier des écoulements simples dont la solution exacte peut être déterminée afin d'évaluer l'efficacité de la méthode particulaire testée. Ensuite nous étudions le problème de la cavité qui est un écoulement plus réaliste. Les résultats obtenus sont reliés à la réalité physique de l'état microstructurel qui est observée à l'aide d'un dispositif expérimental dédié.

Mots-clé : Rhéologie, suspensions de fibres courtes, Fokker-Planck, recirculation

1. Introduction

On retrouve des zones de recirculation dans un grand nombre d'écoulement industriel. Il est donc intéressant de se pencher sur le comportement des fluides complexes dans des écoulements du type recirculation. Le problème de la cavité est un problème modèle permettant d'étudier les phénomènes de recirculation.

Plusieurs équations d'évolution permettent de modéliser les suspensions de fibres courtes. D'un point de vu microscopique, l'évolution de l'orientation d'une fibre dans un fluide newtonien est décrite par l'Equation de Jeffery [1] :

$$\frac{d\rho}{dt} = \underline{\Omega}\underline{\rho} + k \left(\underline{D}\underline{\rho} - (\underline{D}:(\underline{\rho} \otimes \underline{\rho}))\underline{\rho} \right)$$
(1)

 $\underline{\rho}$ est le vecteur d'orientation. Il s'agit d'un vecteur unitaire aligné sur l'axe de la fibre. $\underline{\underline{D}}$ et $\underline{\Omega}$ sont respectivement le tenseur des taux de déformations et le tenseur des taux de rotation. k est un facteur dépendant de la forme de la fibre.

Mais cette équation ne tient pas compte des interactions entre les fibres. L'Equation de Fokker-Planck adaptée aux suspensions de fibres [2] décrit l'évolution de la distribution d'orientation (Ψ):

$$\frac{d\Psi(\underline{\rho})}{dt} + \frac{\partial}{\partial\underline{\rho}} \left(\Psi(\underline{\rho})\frac{d\underline{\rho}}{dt}\right) = \frac{\partial}{\partial\underline{\rho}} \left(D_r \frac{\partial\Psi(\underline{\rho})}{\partial\underline{\rho}}\right)$$
(2)

Les interactions entre fibres sont modélisées par un paramètre de diffusion *Dr*.

Pour étudier l'évolution des fibres d'un point de vu macroscopique, on définit le tenseur d'orientation par :

$$\underline{\underline{a}} = \int \underline{\rho} \otimes \underline{\rho} \Psi(\underline{\rho}) d\underline{\rho} \quad \text{avec} \quad (\underline{\rho} \otimes \underline{\rho})_{ij} = \rho_i \rho_j \quad (3)$$

L'équation d'évolution de a déduite des équations

(1) et (2) nous contraint à utiliser une approximation de fermeture [3,4]. Pour cette raison, nous nous concentrons ici sur la description probabiliste de l'orientation.

2. Etude numérique

La détermination numérique de l'état microstructurel d'une suspension de fibres courtes a été l'objet de plusieurs études.

Les approches faisant intervenir le tenseur d'orientation ont été largement considérées. En particulier une technique particulaire a été développée pour les écoulements recirculant [5].

Une autre possibilité réside dans les méthodes stochastiques considérant un grand nombre de particules. Les collisions entre particules sont modélisés par un effet brownien [6] ou en lissant l'effet de chaque particule et en appliquant Fokker-Planck. Cette méthode pose des difficultés dans l'évaluation des paramètres et le grand nombre de particules nécessaires entraîne des coûts de calculs souvent trop importants.

2.1 Description de la méthode utilisée

La méthode numérique de résolution que nous utilisons dans cette étude est une méthode lagrangienne basée sur les éléments finis. Cette méthode nécessite la détermination au préalable du champ de vitesse et des lignes de courants. Pour cela, une méthode éléments finis classique est utilisée sur l'espace physique (figure 1).



Figure 1 : Champ de vitesse et lignes de courants dans la cavité.

Dans un deuxième temps, la méthode consiste à utiliser une discrétisation SUPG sur l'espace des configurations. Pour un problème plan, on peut se limiter à une seule dimension qui est l'angle d'orientation des fibres.

L'introduction de cette approximation ainsi que l'assemblage des matrices globales conduit à l'équation temporelle suivante :

$$\underline{\underline{K}}_{l} \frac{d\underline{\Psi}}{dt} + \underline{\underline{K}}_{2} \underline{\Psi} = 0 \tag{4}$$

A ce niveau, il est possible d'utiliser une méthode eulerienne telle que Galerkin discontinue pour résoudre l'équation.

Dans notre cas, nous considérons une ligne de courant divisée en N pas de temps. Un schéma explicite en temps nous permet d'écrire :

$$\underline{\Psi}(t_{n+1}) = (\underline{I} - \Delta t \underline{K}_{1}^{-1} \underline{K}_{2}) \underline{\Psi}(t_{n}) \quad \forall n \in [0, N-1]$$
(5)

 $\underline{\underline{K}}_{1}$ et $\underline{\underline{K}}_{2}$ sont des fonctions de *n* car elles dépendent du gradient de vitesse qui varie le long de la ligne de courant.

En posant $\underline{M}_{=} = I - \Delta t \underline{K}_{=1}^{-1} \underline{K}_{=2}$ l'équation (5) nous permet d'écrire :

$$\underline{\Psi}(t_N) = \underline{\underline{M}}_{N-1} \underline{\underline{M}}_{N-2} \dots \underline{\underline{M}}_0 \underline{\Psi}(t_0)$$
(6)

Or la condition de périodicité sur la ligne de courant se traduit par $\underline{\Psi}(t_N) = \underline{\Psi}(t_0)$. En introduisant cette condition, l'équation (6) devient :

$$\left(\underline{\underline{M}}_{N-1}\underline{\underline{M}}_{N-2}\dots\underline{\underline{M}}_{0}-\underline{\underline{I}}\right)\underline{\underline{\Psi}}(t_{0})=0$$
(7)

L'équation (7) associée à une condition de normalité sur $\underline{\Psi}$ permet finalement de trouver $\underline{\Psi}(t_0)$.

2.2 Validation de la méthode

Avant de confronter la méthode avec le problème de la cavité, il est souhaitable de la tester sur des cas d'écoulement dont la solution est connue analytiquement. Pour cela nous nous penchons sur deux problème simple : le cisaillement simple et la recirculation simple.

Bien que les lignes de courants d'un cisaillement simple ne soient pas périodiques, il est possible d'appliquer des conditions de périodicité car la solution stationnaire recherchée est constante le long d'une ligne de courant. Nous pouvons donc appliquer une condition de périodicité entre deux points de positions indifférentes. Dans ce cas, les résultats donnés par notre méthode sont parfaitement confondus avec la solution analytique quelque soit la diffusion. Pour avoir une idée des performances de notre méthode, la méthode classique de Galerkin discontinue a été testée avec un petit maillage incluant les conditions de symétrie. Sur ce cas simple, Galerkin discontinue donne aussi de très bons résultats.

La recirculation simple est définie par le champ de vitesse suivant :

$$\underline{v} = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -y \sqrt{x^2 + y^2} \\ x \sqrt{x^2 + y^2} \end{pmatrix}$$
(8)

Les lignes de courant sont des cercles. La méthode de Galerkin discontinue est utilisée en considérant un domaine circulaire (le flux sortant du domaine est nul). Contrairement au cas précédent, la méthode de Galerkin discontinue diffère de la solution analytique, d'autant plus que la taille de l'élément est grande devant le rayon de courbure de la trajectoire. Par contre, notre méthode donne toujours des résultats quasi-identiques avec la solution analytique quelque soit la diffusion.



Figure 2 : Distribution d'orientation analytique et calculée sur la recirculation parfaite.

La figure 2 est un exemple de résultats pour un maillage de taille raisonnable en un point situé à une distance intermédiaire entre le centre de la recirculation et la frontière du domaine.

2.3 Résultats

Nous pouvons maintenant appliquer la méthode au problème de la cavité. Nous caractérisons l'écoulement par un nombre adimensionnel de Weissemberg pour le problème des fibres défini par : $We = \frac{Vh}{D_r}$ (h est la largeur de la cavité, V la vitesse maximale imposée et Dr le coefficient de diffusion). Le résultat obtenu dépend évidemment du nombre de Weissemberg.

Pour un *We* donné, une distribution d'orientation est obtenue pour chaque élément. Nous représentons graphiquement l'état d'orientation des fibres en affichant les ellipsoïdes d'orientation qui viennent du calcul des valeurs propres et des vecteurs propres du tenseur d'orientation [6].



Pour We=10, la direction principale d'orientation est globalement suivant les lignes de courant, mais sur la partie supérieure droite de la cavité, l'orientation principale peut se trouver perpendiculaire aux lignes de courant (figure 3). Ce phénomène est d'autant plus net que We est faible.

2.4 Réduction dimensionnelle

Afin de réduire le coût du calcul, il est possible d'appliquer une réduction dimensionnelle. Le principe repose sur la décomposition en fonctions représentatives de Kahunen-Loève [8]. A partir du calcul de l'orientation d'une fibre, la décomposition nous donne des fonctions caractéristiques prises par la distribution d'orientation le long de la ligne de courant. L'idée est de remplacer les fonctions de bases de l'approximation en éléments finis par les fonctions de base issues de la décomposition. En calculant la base réduite pour une fibre située sur une trajectoire moyenne dans la cavité on peut trouver très rapidement les distributions d'orientation pour tous les autres points de la cavité.

L'erreur des résultats ainsi obtenus est inférieur à 0.01% et le gain de temps de calcul pour We=10 est de l'ordre de 1/600 (sans prendre en compte le calcul de la base réduite).

3. Etude expérimentale

3.1 Dispositif expérimental



En parallèle avec notre étude numérique, nous avons monté un dispositif permettant de visualiser l'orientation de fibres dans une cavité (figure 4). La cavité contenant la suspension de fibres est en plexiglas avec une section carrée de 1 cm de coté et une longueur de 11,5 cm. Nous regardons ce qui se passe pour une section au centre de la cavité, ce qui permet de nous affranchir des effets de bord. La suspension étudiée est mise en mouvement par un cylindre en aluminium dont les dimensions sont grandes devant celles de la cavité. La rotation du cylindre entraîne la recirculation du fluide.

Le dispositif de visualisation est composé d'un laser associé à une lentille permettant d'éclairer un plan et d'une caméra pour l'acquisition des images.

Le fluide utilisé est une huile de colza alimentaire dont la viscosité est proche de 0,07 Pa.s. En première approximation, le fluide est considéré newtonien dans les conditions de notre expérience. Les fibres sont en polyamide de 300 µm de longueur avec une section circulaire de 19 µm de diamètre. Elles distribuées par Swissflock. La sont concentration en fibre est choisie de façon à avoir une fibre par volume de 1 mm³ (optimal pour équivalent l'observation). Cela est à une concentration massique de 0,011%. Il est largement vérifié que nous restons dans un régime dilué. De plus, la masse volumique des fibres est proche de celle du fluide ce qui rend les effets de sédimentation négligeable dans la durée de l'expérience.

3.2 Analyse des résultats

Le dispositif expérimental permet d'obtenir une série de photos sur lesquelles nous observons l'orientation des fibres (figure 5). Pour utiliser ces résultats de façon quantitative il faut procéder à un traitement d'image. Un logiciel dédié permet d'effectuer cette étape de façon semi automatique. Nous récupérons ainsi la position et l'orientation de chaque fibre.



Figure 5 : Photo d'orientation des fibres.

Une fois que nous connaissons la position et l'orientation d'un grand nombre de fibres, la cavité est divisée en plusieurs carrés et pour chacun de ces carrés nous calculons le tenseur d'orientation [6]. Nous pouvons alors visualiser les résultats en affichant les ellipsoïdes d'orientations.

1	1	-	-	-	-		-	-	-		-	-	-	1
١	1	0	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0	1	1
1	1		1	1	-	-	+	1	0	1	٩	1	1	1
1	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	Q	1	-	1	1	1	1	1	1
1	4	1	1	X	1	1	-	-	-	1	1	1	1	1.
1	1	1	N	1	1		1	-	-	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	+	-	-	-	-		1	
1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	1		
1	1	1	1	1	1	1	-	-	+	-	-	-	(L.)	
t				-	-	-	-		-	-	-	-	-	

Figure 8 : *Etat d'orientation des fibres déterminé expérimentalement pour une vitesse de rotation de 6.2 mm/s.*

Les fibres sont orientées dans une direction proche des trajectoires de l'écoulement et la différence entre les résultats obtenus avec différentes vitesses de rotation est très faible. La diffusion est donc vraisemblablement très faible à ces nombres de Weissemberg et dans les conditions de l'expérience.

4. Conclusion et perspectives

L'erreur sur les valeurs numérique entre l'approche par le calcul (avec We=100) et l'approche expérimentale est de l'ordre de 30% (figure 8). Malgré l'importance de cette valeur, les angles d'orientations correspondent assez bien entre les deux approches.



Figure 8 : Comparaison des résultats expérimentaux (à gauche) et numériques pour We=100 (à droite).

Dans le cas testé, en régime dilué, il y a très peu d'interaction entre fibres, et de façon expérimentale, on voit que le paramètre de diffusion est presque nulle. Dans l'avenir, nous allons chercher à voir si il en est de même avec d'autres fluides, et en particulier comment se comporte une suspension de fibres diluées dans une matrice viscoélastique.

Références

[1] Jeffery, G.B. The motion of Ellipsoidal Particles Immersed in Viscous Fluid. *Proc. Royal Soc.*, A 102, p 161 (1922)

[2] Folgar, F. et Tucker III, C.L. Orientation Behaviour of Fibers in Concentrated Suspensions. J. Reinf. Plast. Composites, 3, 98-119 (1984)

[3] Advani, S.G. et Tucker III, C.L. Closure approximations for three-dimensional structure tensors *J. Rheol.*, 34, 367-386 (1990).

[4] Dupret, F. et Verleye, V. Modelling the Flow of Fiber Suspensions in Narrows Gaps. *Advances in the Flow and Rheology of Non-Newtonian Fluids*, D.A. Siginer, D. De Kee and R.P. Chhabra editors, Rheology Series, Elsevier, Amsterdam, 1347-1398 (1999)

[5] Chinesta, F. et Chaidron, G. On the Steady solution of linear advection problems in steady recirculating flows. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 98, 65-80 (2001)

[6] Chinesta, F. et Chaidron, G. et Poitou, A. On the solution of Fokker-Planck equations in steady recirculating fows involving short fiber suspensions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 113, 97-125 (2003)

[7] Ryckelynck, D. et Chinesta, F. et Cueto, E. et Ammar., A. On the a priori model reduction: overview and recent developments. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 13/1, 91-128, (2006).

Simulation directe de la dispersion d'agglomérats dans une matrice polymère sous l'effet d'un cisaillement

M. Leboeuf^{1 2}, T.Coupez¹, N. Ghamri², B.Vergnes¹, B.Brule²

¹⁾ CEMEF, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia-Antipolis, France ²⁾ Cerdato, Arkema, 27470, Serquigny, France

Résumé : Une méthode de simulation directe de la dispersion de charges sphériques dans une matrice polymère soumise à un cisaillement a été développée. L'agglomérat est immergé dans un fluide newtonien et incompressible. Il est considéré comme un assemblage de sphères liées entre elles par une énergie de cohésion, modélisée par une viscosité de cohésion. Les paramètres variables de ce modèle sont la contrainte hydrodynamique et la longueur caractéristique de la zone d'influence des sphères. Les tendances observées lors des simulations menées montrent qu'une augmentation du taux de cisaillement entraîne une érosion plus rapide de la charge. Ce modèle simple permet une première approche du phénomène de dispersion dans un écoulement de cisaillement.

Mots clé : Dispersion, Agglomérat, Fluide chargé, Simulation numérique directe

1. Introduction

L'addition de charges dans une matrice thermoplastique est utilisée dans l'industrie pour donner de nouvelles propriétés aux polymères. Par exemple, pour rendre un polymère conducteur, des charges conductrices, telles que du noir de carbone, sont dispersées dans la matrice. La formation d'un réseau continu permettra aux électrons de circuler dans le matériau.

La dispersion des charges dans la matrice joue un rôle essentiel sur les propriétés finales du matériau. Pendant le mélangeage, la dispersion est guidée par une compétition entre les forces hydrodynamiques, générées par l'écoulement, et les forces de cohésion de l'agglomérat. Les charges sont dispersées grâce à deux phénomènes principaux : l'érosion, qui est un mécanisme lent, pendant lequel de petites particules se détachent, et la rupture, qui est un mécanisme rapide et brutal, où l'agglomérat se casse en quelques gros fragments. Il existe des lois de comportement microscopique qui décrivent ces deux phénomènes [1-4]. Elles ont été établies à partir de résultats expérimentaux. Ces modèles comportent souvent des paramètres que l'on doit ajuster par l'expérience, ce qui les rend réaliser difficilement utilisables pour des simulations numériques [5].

Notre objectif est donc de mettre au point un outil numérique permettant de modéliser la dispersion d'un agglomérat par simulation numérique directe. Cette approche consiste à calculer l'écoulement réel du fluide et des particules à l'échelle microscopique. La charge modélisée est un agglomérat formé d'un assemblage de sphères rigides, liées entre elles par des forces visqueuses. Il est immergé dans un fluide newtonien incompressible, soumis à un écoulement de cisaillement aux parois.

Après avoir décrit le problème à résoudre, nous exposerons les méthodes numériques utilisées. Nous présenterons ensuite les premières simulations en 2D obtenues, ainsi que l'influence des paramètres de la loi visqueuse et du taux de cisaillement sur la dispersion. Enfin, nous discuterons les résultats obtenus.

2. Le modèle global

On considère un domaine spatial Ω , constitué de deux sous-domaines : Ω_f , sous-domaine fluide, et Ω_s , sous-domaine "solide" caractérisé par une viscosité très élevée par rapport à celle du domaine fluide.

Le sous-domaine Ω_s est la réunion de domaines solides sphériques *i*, représentent les particules constituant la charge à disperser. Il est tel que :

$$\Omega_s = \bigcup_{i=1}^n \Omega_s^i \tag{1}$$

La charge est immergée dans un fluide supposé newtonien et incompressible. On néglige les forces de gravité et d'inertie dans le fluide. On peut donc décrire le mouvement du domaine Ω_f par les équations de Stokes.

Dans le cas des particules, le champ de vitesse est calculé en utilisant une méthode dite monolithique, c'est-à-dire que l'on calcule un champ de vitesse continu entre le fluide et l'agglomérat, et on impose un contact collant entre les deux domaines. Il est donc nécessaire d'imposer une grande rigidité dans le domaine solide par une méthode de pénalisation. Pour cela, on applique une grande viscosité (de l'ordre de 10^3 fois celle du fluide) dans les sousdomaines solides composant l'agglomérat.

L'assemblage de ces sous-domaines sphériques forme l'agglomérat à disperser. Leur liaison est assurée par une viscosité artificielle de cohésion η_l , qui évolue linéairement sur une bande de recouvrement autour des sphères, entre le rayon de la sphère R_p et un rayon d'interaction Ri (Fig. 1).



distance au centre de la particule

Figure 1 : Représentation de la viscosité dans le cas d'un sous-domaine sphérique immergé dans un fluide (R_p rayon de la particule, R_i rayon de la zone d'interaction).

Ce qui permet d'avoir un modèle de fluide unique hétérogène dans tout le domaine Ω :

$$\begin{cases} \nabla . \vec{u} = 0 \text{ dans } \Omega \qquad (2) \\ \nabla . (-p\underline{I}) + \nabla . (2\eta \underline{\dot{\varepsilon}}(\vec{u})) = 0 \text{ dans } \Omega \text{ avec } \eta = \eta(x) \qquad (3) \end{cases}$$

avec

 $\begin{cases} \eta = \eta_f \text{ dans le fluide} \\ \eta = \eta_a \text{ dans les sous - domaines sphériques} \\ \text{ composant l'agglomérat} \\ \eta_l(x) \text{ dans la zone d'interaction} \end{cases}$

La valeur de la viscosité aux nœuds dépend donc du domaine (solide, fluide, zone d'interaction) dans lequel ils se trouvent. Par conséquent, il est nécessaire de repérer le domaine solide et le domaine fluide. Pour cela, on calcule une fonction distance signée, qui sera positive dans les particules, négative dans le fluide et nulle à la frontière entre le solide et le fluide.

Les calculs sont réalisés à partir d'une méthode éléments finis mixtes. La position de chaque sphère est réactualisée par une méthode particulaire.

3. Méthode numérique.

La méthode repose sur deux maillages. Le premier maillage est eulérien, il ne sera pas remaillé au cours du calcul. C'est le maillage de fond sur lequel on calcule le champ de vitesse. Le second maillage est constitué uniquement de nœuds (sans élément). Chaque noeud représente une particule constituant l'agglomérat. C'est un maillage lagrangien, qui sera remaillé à chaque pas de temps.

Le calcul du champ de vitesse sur le maillage de fond nécessite de connaître le champ de viscosité, qui dépend lui-même de la position des particules sur ce maillage. On calcule alors, pour chaque nœud du maillage de fond, la fonction distance.

3.1. Calcul de la fonction distance

La fonction distance est notée $\alpha(X_i)$. Elle est telle que :

$$\boldsymbol{\alpha}(X_i) = R_p - \operatorname{Min}(\boldsymbol{d}(X_i, X_p)) \tag{4}$$

où X_i est un nœud appartenant au maillage de fond et X_p un nœud appartenant au maillage de particules. $d(X_i, X_p)$ représente la distance minimale du nœud X_i du maillage de fond aux nœuds X_p représentant les particules. On retranche la valeur du rayon de la particule à $d(X_i, X_p)$ afin d'obtenir une fonction signée telle que :

$$\alpha(X_i) < 0 \ pour R > R_n \tag{5}$$

$$\alpha(X_i) > 0 \ pour R < R_p \tag{6}$$

$$\alpha(X_i) = 0 \ pour R = R_p \tag{7}$$

A partir de la fonction signée $a(X_i)$, on calcule le champ de viscosité, puis le champ de vitesse sur le maillage de fond à l'aide des équations (2) et (3). Connaissant le champ de vitesse sur le maillage de fond, on le transporte sur le maillage de particules afin de déterminer la vitesse des nœuds représentant les particules. Puis on calcule leur nouvelle position, et enfin on déplace les particules.

3.2 Modélisation des agglomérats

L'agglomérat étudié est modélisé par un assemblage de sphères. Leur nombre peut varier de quelques unités à une centaine de sphères rigides. Un exemple d'assemblage de quatre sphères est présenté Figure 2.

Leur liaison est assurée par une viscosité de cohésion, qui décroît linéairement sur une bande comprise entre les rayons R_p et R_i de chaque sous-domaine sphérique (voir Fig. 1). Ces valeurs sont constantes pour l'ensemble des sous-domaines.



Figure 2 : Assemblage de quatre sous-domaines sphériques.

La décohésion des particules va dépendre de la largeur de la zone d'interaction située entre R_p et R_i , et de la distance entre deux particules.

4. Résultats

Les simulations menées sont réalisées en 2D. Deux paramètres ont été étudiés : la largeur caractéristique de la zone d'interaction et le taux de cisaillement

Les calculs sont effectués sur un domaine spatial rectangulaire. On applique un cisaillement avec une vitesse positive sur la paroi supérieure et une vitesse identique négative sur la paroi inférieure (Fig. 3).



Figure 3 : Représentation de l'agglomérat dans l'écoulement de cisaillement.

La figure 4 présente un résultat typique pour un agglomérat constitué de 134 sphères. Au départ, la cohésion entre les sphères empêche leur détachement et l'on observe simplement une rotation de l'agglomérat sur lui-même. Dès que les interactions entre sphères deviennent plus faibles, elles peuvent se séparer et l'on observe un mécanisme de dispersion proche de l'érosion.





Figure 4 : Dispersion au cours du temps d'un assemblage de huit sous-domaines sphériques

4.1. Influence de la longueur caractéristique de la zone d'interaction.

On étudie un agglomérat constitué de 4 particules. On fait varier la largeur du champ d'application de l'énergie de cohésion. Quatre tailles ont été étudiées. On évalue l'influence de l'épaisseur de la bande de recouvrement en comptant le temps nécessaire à la dispersion de l'agglomérat (Fig. 5).



Figure 5 : temps nécessaire à la dispersion en fonction du rapport R_i/R_p . Agglomérat constitué de 4 particules.

On obtient une évolution linéaire du temps de dispersion en fonction de la taille de la bande de recouvrement. La représentation de l'énergie de cohésion par une viscosité permet donc une première approche de la cohésion des particules.

4.2. Influence du taux de cisaillement

Cette étude est réalisée à partir d'un agglomérat de 0,15 mm de diamètre. Il est constitué de 88 particules. Il est immergé dans un fluide avec un entrefer de 0,5 mm. Trois taux de cisaillement sont étudiés : 5, 10 et 15 s⁻¹.

L'exploitation des simulations est faite en comptant le nombre de particules qui se détachent de l'agglomérat en fonction du temps. On considère qu'une particule est détachée lorsqu'elle sort du champ de vitesse perturbé par l'agglomérat (Fig. 6).

On trace le cumul du nombre de particules détachées en fonction de la déformation pour les trois taux de cisaillement étudiés (Fig. 6).



Figure 6 : Particule détachée car sortie du champ de vitesse perturbé par l'agglomérat. Les flèches blanches sont les vecteurs vitesse aux nœuds du maillage de fond.



Figure 5 : cumul du nombre de particules érodées pour un agglomérat de 0,15 mm de rayon soumis à un écoulement de cisaillement dans un entrefer de 0,5 mm. Simulation

numérique réalisée à trois taux de cisaillement différents 5, 10 et 15s⁻¹.

On constate que l'évolution est linéaire, mais que les droites ne passent pas par l'origine, ce qui indique qu'il faut atteindre une déformation seuil pour débuter le mécanisme d'érosion des particules. Cette déformation seuil correspond à la déformation nécessaire pour que les particules ne soient plus sous l'influence de l'énergie de cohésion de leurs voisines. En effet, les particules doivent préalablement avoir atteint un degré de liberté suffisant pour pouvoir "sortir" de l'agglomérat.

Une fois le seuil de déformation passé, le nombre de particules détachées évolue linéairement avec la déformation pour un taux de cisaillement donné. De plus, plus le taux de cisaillement augmente, plus l'érosion est rapide. Ces résultats sont cohérents avec les résultats expérimentaux obtenus sur l'influence du taux de cisaillement sur la dispersion [6, 7].

5. Conclusion et perspectives

Une approche a été développée afin de simuler le comportement d'un agglomérat dans un écoulement de cisaillement. Ce modèle, sans être physique, est au moins analogique et permet de mener des expériences de simulations. Les premières simulations permettent d'obtenir des résultats qualitatifs cohérents sur le comportement de l'agglomérat. En effet, les résultats de simulation montrent que la dispersion est plus rapide lorsque l'on augmente le taux de cisaillement. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales.

Les perspectives de ce travail sont de mettre en place des forces de cohésions plus réalistes et de réaliser des calculs en 3D dans le but de déterminer un modèle de formation d'un réseau de noir de carbone.

6. Références

[1] Bohin, F., Manas-Zloczower, I., Feke, D.L., Kinetics of dispersion for sparse agglomerates in simple flows: application to silica agglomerates in silicone polymers, *Chem. Eng. Sc.*, 51, 5193-5204 (1996).

[2] Manas-Zloczower, I., Nir, A., Tadmor, Z., Dispersive mixing in internal mixers. A theoretical model based on agglomerate rupture, *Rubber Chem. Tech.*, 55, 1250-1285 (1982).

[3] Rwei, S.P., Manas-Zloczower, I., Feke, D.L., Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 701-706 (1990).

[4] Kao, S. V., Mason, S. G., Dispersion of particules by shear, *Nature*, 253, 619-621 (1975).

[5] Diaz-Goano, C., Minev, P. D., Nandakumar, K.? *J. Computational Physics*, 192, 105-123 (2003).

[6] Collin, V. *Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (2004).

[7] Scurati, A., Feke, D.L., Manas-Zloczower. I., Model and analysis for kinetics of agglomerate erosion in simple shear flow. *ACS Rubber division meeting*, Savannah, Georgia (2002).

Rhéologie de latex bi-populés modèles

M. Pishvaei^{1,2}, C. Graillat¹, T. F. McKenna¹, P. Cassagnau^{2*}

1) LCPP-CNRS/ESCPE-Lyon, UMR 140, 43, Blvd du 11 Novembre, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex (France)

2) Ingénierie des Matériaux Polymères IMP, UMR CNRS #5627, Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux, Université Claude Bernard Lyon I, 15 Boulevard Latarjet, 69622 Villeurbanne cedex (France)

Résumé : La viscosité newtonienne de latex bi-populés modèles (latex de polystyrène) est exprimée à partir du modèle de Krieger-Dougherty en calculant le terme de compactage ϕ_m sur la base du modèle de porosité développé par Ouchiyama et Tanaka (*Ouichiyama and Tanaka, Ind. Eng. Chem. Fundam., 25:125-129, (1986)*). Cette étude est ensuite étendue au comportement rhéologique global ($\eta(\dot{\gamma})_{\phi}$) d'un latex bi-populé. La modélisation est basée sur la loi de Carreau-Yasuda nécessitant de connaître

la viscosité newtonienne (η_0), la vitesse de cisaillement critique ($\dot{\gamma}_c$) au delà laquelle le comportement rhéologique est dit rhéofluidifiant et la deuxième viscosité newtonienne (η_{∞}) observée aux hautes vitesses de cisaillement. De même que pour η_0 , nous montrons que la variation de chacune de ces grandeurs peut être décrite par l'équation de Krieger-Dougherty couplée au modèle de porosité pour les latex bi-populés.

Mots-clé : Latex modèles, viscosité, rhéo-fluidifiant

1. Introduction :

La prédiction du comportement rhéologique de suspensions de particules colloïdales synthétisées par polymérisation en émulsion est toujours un challenge scientifique de nos jours. En effet, en plus de la complexité inhérente aux suspensions, des effets non newtoniens peuvent apparaître en raison des interactions inter-particules dues à la faible taille des particules (10-800 nm). Deux stratégies peuvent être développées pour prédire la rhéologie de telles suspensions. La première est purement théorique et est basée sur la physique de ces systèmes complexes. Bien que séduisante cette approche reste limitée à des suspensions simples et faiblement concentrées. D'un point de vue industriel, les enjeux sont totalement différents puisqu'on considère des suspensions complexes et concentrées (dites à hauts extrait secs). Dans un tel contexte, nous proposons ici une approche phénoménologique basée sur l'équation de Krieger-Dougherty. D'autre part, il est bien connu que la distribution des tailles de particules modifie considérablement la rhéologie des suspensions et généralement de façon très favorable à leurs écoulements. L'objectif de ce travail est donc de prédire le comportement rhéologique $(\eta(\dot{\gamma})_{\star})$ de suspensions bimodales à partir du comportement rhéologique de suspensions mono-modales modèles. Dans cette optique,

cette étude est basée sur le comportement rhéologique de suspensions de particules de polystyrène (PS) dans l'eau.

2. Partie expérimentale :

Des latex mono-modaux de polystyrène ayant des tailles de particules de 79 et 452 nm (référence M_{79} et M_{452}) ont été synthétisés par polymérisation en émulsion en utilisant le persulphate d'ammonium comme amorceur radicalaire. Plus de détails expérimentaux peuvent être trouvés dans une de nos études précédentes [1].

Les latex bi-populés (ou bi-modaux) ont été préparés en mélangeant les latex mono-modaux références. Par exemple, le rapport volumique (ζ) du M₄₅₂/M₇₉ latex bi-populé nommé B_{452,79,2} est égal à 2 signifiant que la fraction volumique du latex M₄₅₂ et M₇₉ sont 66.67% et 33.33% respectivement. De même, le latex bi-modal B_{452,79,4} contient une fraction volumique des latex (M₄₅₂) et (M₇₉) de 80% et 20% respectivement.

Les expériences rhéologiques (Steady shear measurements) ont été conduites à température ambiante (23-25°C) sur un rhéomètre

(Rheometric Scientific RFS III) équipé d'une géométrie de Couette. Dans ces conditions, le domaine de vitesse de cisaillement accessible est 10^{-2} - 1600 s⁻¹.

2. Résultats et dicussion :

2.1. Viscosité des latex mono-modaux :

Beaucoup d'équations sont reportées dans la littérature pour prédire le comportement rhéologique des suspensions. Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser le modèle de Yasuda-Carreau qui permet de décrire le comportement rhéofluidifiant de liquides de différentes natures.

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left[1 + (\dot{\gamma}\tau)^a\right]^{(1-m)/a}} \qquad (\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{\rm th}) \tag{1}$$

où η_0 est la viscosité newtonienne, η_∞ la viscosité newtonienne à hautes vitesses de cisaillement et τ un temps caractéristique assimilable à un temps de relaxation. Ce temps décrit la transition entre les régimes newtonien et rhéofluidifiant. a et m sont deux exposants ajustables supposés indépendants de la distribution de taille des particules. Toutefois, ce modèle n'est applicable que pour des vitesses de cisaillement inférieures à $\dot{\gamma}_{th}$, vitesse de cisaillement laquelle à apparaît le comportement rhéoépaississant (shear thickenning) de telles suspensions.

La dépendance des grandeurs η_0 , η_∞ , τ et $\dot{\gamma}_{th}$ en fonction de la concentration volumique ϕ des particules peut être décrite d'une manière générale par l'équation de Krieger–Dougherty :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\rm s} (1 - \frac{\phi}{\phi_{\rm m,\varepsilon}})^{-[\eta]_{\varepsilon} \phi_{\rm m,\varepsilon}}$$
(2)

où $\epsilon~$ exprime les grandeurs η_0,τ , $\eta_{\rm x},(1/\dot{\gamma}_{th}\,)$

L'étude rhéologique des latex mo-modaux a permis de déterminer les différents paramètres de l'équation de Krieger-Dougherty pour chaque grandeur $\eta_0, \eta_\infty, \tau$ et $\dot{\gamma}_{th}$.

2.2 Viscosité des latex bi-modaux

Notre approche [2] est basée sur le calcul de la fraction maximale ϕ_m pour des latex bi-populés connaissant la fraction maximale des latex mono-modaux. Ce concept est en fait basé sur le modèle d'Ouchiyama et Tanaka [3, 4]. Cette approche a été validée pour la prédiction de la viscosité newtonienne de latex bi-modaux. Nous proposons donc ici d'étendre cette approche aux autres grandeurs ($\epsilon = \eta_{\infty}, \tau, \tau_{th} = 1/\dot{\gamma}_{th}$) du modèle de Carreau-Yasuda

Dans l'équation 3, D est le diamètre d'une sphère centrale qui est supposée être en contact avec un nombre fixé de sphères ayant un diamètre moyen \overline{D} . f_i est la fraction en nombre du ith composant constituant la suspension, et $\phi_i^{m,\varepsilon}$ est la fraction maximale observée pour un latex mono-modal. Une étude plus détaillée des expressions de ce modèle est développée dans un article précédent [2.]

$$\phi_{m,\varepsilon} = \frac{\sum_{i=1}^{2} D_{i}^{3} f_{i}}{\sum_{i=1}^{2} (D_{i} \Box \overline{D})^{3} f_{i} + \frac{1}{\overline{n}} \sum_{i=1}^{2} \left\{ (D_{i} + \overline{D})^{3} - (D_{i} \Box \overline{D})^{3}) \right\} f_{i}}$$
(3)

$$\overline{n} = 1 + \frac{4}{13} \overline{D} \frac{\sum_{i=1}^{2} (8\phi_{i}^{m,e} - 1)(D_{i} + \overline{D})^{2} \left[1 - \frac{(3/8)D}{(D_{i} + \overline{D})^{3}} \right] f_{i}}{\sum_{i=1}^{2} \left[D_{i}^{3} - (D_{i} \Box \overline{D})^{3} \right] f_{i}}$$
(4)



Figure 1 : Viscosité des latex bi-modaux. Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations volumiques en particules. Les lignes correspondent au modèle rhéologique

(a): $B_{452,79,2}$ latex (ϕ =48.4, 55.2 et 60.5%), (b): $B_{452,79,4}$ latex (ϕ =52.9, 59.5 et 63.1%) a=1 et m=0.35

La figure 1 montre que le comportement rhéologique de latex bi-populés peut être décrit connaissant le comportement rhéologique de latex mono-modal validant ainsi notre approche.

3. Conclusion :

Nous avons montré dans ce travail que la rhéologie de latex bi-populés pouvait être décrite de façon simple à partir de la connaissance du comportement rhéologique d'un latex mono-modal. Notre approche phénoménologique est basée sur le modèle de Carreau-Yasuda couplé au modèle de Krieger-Dougherty. L'équation de Krieger-Dougherty nécessitant de connaître la fraction maximale de compactage, celle ci a été calculée pour un latex bi-populés à partir du modèle d'Ouchiyama et Tanaka. Notre modèle peut être étendu en fait à une distribution continue de taille des particules. L'objectif ultime est en fait de prédire la rhéologie de connaissant latex multi-populés uniquement le comportement rhéologique d'un latex mono-modal de même nature. Dans un cas moins idéal où la rhéologie d'un latex mono-modal référence ne serait pas connu, une méthode de rhéologie inverse basée sur notre modèle pourrait donner accès à tous les paramètres de calculs en vue de prédire le comportement rhéologique de n'importe quel latex sur la base uniquement de la rhéologie d'un latex donné.

4. Références:

[1] Pishvaei M., C. Graillat, T. F. McKenna, and P. Cassagnau, "Rheological behaviour of polystyrene latex near the maximum packing fraction of particles," Polymer **46**, 1235-1244 (2005).

[2] Pishvaei M., C. Graillat, P. Cassagnau, and T. F. McKenna, "Prediction the viscosity of bimodal latex based on the method of maximum packing fraction," J. Chem. Eng. Sci., **61**, 5768-5780, (2006)

[3] Ouchiyama N., and T. Tanaka, "Porosity of a mass of solid particles having a range of sizes," Ind. Eng. Chem. Fundam. **20**, 66-71 (1981)

[4] Ouchiyama N., and T. Tanaka, "Porosity estimation from particle size distribution," Ind. Eng. Chem. Fundam. **25**, 125-129 (1986).

41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie

Resuspension visqueuse d'une boue modèle : figures de localisation de l'écoulement

M. Lenoble, P. Snabre et <u>B. Pouligny</u>

Centre de recherche Paul-Pascal, CNRS, av. A. Schweitzer, 33600 Pessac

Résumé : Nous étudions le cisaillement d'une boue modèle, constituée de sphères de PMMA (diamètre 200 micromètres) dans une huile visqueuse. La gravité joue un rôle sur les écoulements, les particules étant plus lourdes que le fluide. Nous décrivons deux types de figures de localisation, entre deux disques (plan-plan) et entre deux cylindres (Couette). Un modèle de fluide effectif, dit « d'équilibre des forces normales », permet de retrouver les figures observées : l'accord est quantitatif pour le plan-plan, mais seulement qualitatif en géométrie Couette.

Mots-clé : suspensions concentrées, pâtes granulaires, rhéo-optique

1. Introduction

Nous étudions l'écoulement d'un matériau modèle constitué de sphères non browniennes dans un fluide d'immersion newtonien. La fraction volumique solide, Φ , est comprise entre 50 et 64 %. L'objet de l'étude, que nous appelons simplement « boue », relève des suspensions non colloïdales ($\Phi < 55$ %) et des pâtes granulaires ($\Phi > 55$ %). Comme dans une boue ordinaire, les particules du matériau modèle sont plus lourdes que le fluide. Dans situation. l'écoulement met cette en compétition deux phénomènes opposés : la gravité, qui a tendance à faire sédimenter les particules et à bloquer l'écoulement, et le cisaillement, qui provoque leur mise en suspension [1].

Les expériences utilisent une « boue de laboratoire », constituée de sphères acryliques (diamètre 200 micromètres) dans une huile, de viscosité 25 cP. Le matériau est rendu transparent, par adaptation des indices de réfraction entre solide et liquide [2, 3, 4]. Un échantillon de cette boue est placé dans un système Couette (figure 1), constitué de pièces en polymetylmetacrylate. L'ensemble est transparent, et permet l'observation des détails de l'écoulement par des moyens optiques. Dans la partie basse du dispositif, les fonds plats du cylindre intérieur et du cylindre équivalents à deux extérieur. disques parallèles, constituent une géométrie plan-plan. La partie entre les parois verticales des deux cylindres constitue la géométrie Couette proprement dite.

Nos observations, dans les deux géométries, sont présentées dans le paragraphe 2.



Figure 1 : Cellule de Couette et coupe par une feuille laser.

Essentiellement, nous observons des systèmes diphasiques, dans lesquelles une partie seulement du matériau est cisaillée. La zone fluide présente un écoulement fortement non linéaire, et coexiste avec une zone plus ou moins bloquée. Les expériences montrent les forme et évolution de cette interface en fonction de la vitesse de rotor, c'est-à-dire du taux de cisaillement moyen appliqué au matériau.

Dans le paragraphe 3, nous proposons une analyse de ces phénomènes basée sur un modèle de milieu continu, inspiré des principes énoncés par Brady, Morris et Boulay [5, 6], et connus sous le nom de « théorie d'équilibre des forces normales ». La théorie est complétée par l'adjonction de la gravité et des
effets de glissement aux parois. L'objectif, essentiellement, est de rendre compte des formes observées expérimentalement de localisation de l'écoulement.

2. Expériences

Pour observer les écoulements, nous utilisons deux procédés [4] :

- *Traceurs fluorescents* : quelques particules sont rendues fluorescentes, et servent de traceurs. A l'aide d'une feuille laser, on crée une coupe permettant d'observer les traceurs et leurs mouvements, dans un plan vertical ou horizontal. Une analyse par corrélation d'images (PIV) permet de construire un profil de vitesse, pour chaque coupe.

Speckle : On construit l'image en transmission de tout le dispositif de cisaillement, éclairé par une onde plane. L'image présente l'aspect caractéristique d'un speckle. Les grains de speckle fluctuent dans la zone de l'échantillon où les particules sont entraînées par l'écoulement. Dans la zone quasi-statique, le speckle fluctue très peu. Cette expérience très simple permet de visualiser en temps réel la limite entre les deux zones.

2.1 : Plan-plan.

La figure 2 montre quelques exemples de localisation de l'écoulement dans la boue modèle cisaillée entre deux disques.

L'épaisseur de la zone cisaillée, ζ , croît avec la distance à l'axe et avec la vitesse de rotor Ω .



Figure 2: Cisaillement entre deux disques. Concentration moyenne de particules : $\overline{\Phi} \cong 58$ %. Visualisation de l'écoulement dans un plan vertical, à r = 12 mm de l'axe. La vitesse angulaire du rotor est indiquée au-dessus de chaque photo. Les traceurs en mouvement forment une zone floue, d'épaisseur ζ , au-dessus de la limite de localisation. Les particules du sédiment, immobiles, sont discernables.

La PIV montre que le matériau glisse au contact de la plaque supérieure : en général $V_0(r) < V(r)$, où $V=\Omega r$ est la vitesse locale de la plaque et V_0 la vitesse des particules au contact de la plaque. L'analyse (figure 3) montre que ζ ne dépend que de V_0 , suivant une loi de puissance : $\zeta \propto V_0^{\alpha}$, avec $\alpha \approx 0.5$.



Figure 3 : Epaisseur de la zone cisaillée en fonction de la vitesse locale de plaque (symboles pleins) et de la vitesse des particules au contact de la plaque (symboles creux).

2.2 : Couette

La figure 4 montre la structure diphasique de l'écoulement, pour un entrefer de 5 mm, avec



 $0.01 \ 0.03 \ 0.05 \ 0.21 \ 0.36 \ 0.5 \ 1.04 \ 2.1$

une boue de concentration moyenne 50 %. Le cisaillement a lieu dans les zones noires. Ailleurs (zones blanches), le matériau est approximativement immobile [4].

Figure 4: Figures de speckle montrant la localisation de l'écoulement en géométrie Couette, pour des valeurs croissantes de Ω (rad/s). Dans chaque photo, le rotor est à gauche, et le stator à

droite. Entrefer : 5 mm

Noter la forme caractéristique en « entonnoir » de la limite d'écoulement. On observe la fluidisation croissante avec Ω du volume de l'échantillon, et le phénomène de dilatance, qui se traduit par une ascension de la colonne de particules jusqu'à la limite supérieure du volume de confinement. Pour $\overline{\Phi} = 50$ %, on réalise une fluidisation totale à $\Omega \ge 1.5$ rad/s. Avec un matériau plus concentré, $\overline{\Phi} = 58$ %, l'expérience montre que la fluidisation reste partielle, quel que soit Ω : l'interface se localise toujours en-deça du stator.

3. Modèle de resuspension

Le principe consiste à écrire une équation de Stokes généralisée, où sont prises en compte les forces que le matériau développe parallèlement et perpendiculairement à la direction de l'écoulement, auxquelles s'ajoute la gravité. On postule que toutes les forces sont proportionnelles visqueuses **a**11 cisaillement local ($\dot{\gamma}$), avec un coefficient de proportionnalité qui est une fonction (dite « viscométrique ») de la seule concentration locale (ϕ). On suppose en outre que les fonctions viscométriques (viscosité de cisaillement η et coefficients de forces normales, ψ_i) présentent une même singularité au voisinage de la fraction volumique d'empilement compact (ϕ_m) :

$$\eta, \psi_i \cong \left(\phi - \phi_m\right)^{-\alpha} \tag{1}$$

La valeur de l'exposant (α) n'est pas connue a priori.

Les conditions aux limites du problème imposent : i) la conservation de la masse totale des particules ; ii) une vitesse nulle au contact du stator ; iii) une vitesse $V_0(r)$ au contact du rotor. Cette vitesse, du fait du glissement, diffère en général de celle du rotor. Pour la résolution du modèle, on adopte pour V_0 les valeurs issues de l'expérience, ou un modèle simple de glissement. Celui-ci consiste à supposer que les particules sont entraînées par l'intermédiaire d'une couche d'épaisseur ε du fluide d'immersion au contact de la paroi. Cette hypothèse revient à définir une longueur de glissement [7], qui présente la même singularité en que les fonctions Ø viscométriques (Eq. (1)).

Enfin, on suppose que l'écoulement est purement azimuthal ; autrement dit, on néglige les faibles convections secondaires que nous avons signalées dans une précédente communication [3]. L'ensemble de ces hypothèses donne un système fermé d'équations couplant les champs de vitesse et de concentration, que nous avons résolu pour la géométrie plan-plan [2], et plus récemment pour la géométrie Couette.



Figure 5 : Figures de localisation calculées, pour un système moyennement concentré (a) et un système très concentré (b). Le trait épais vertical donne la position du cylindre extérieur. Au-delà de cette limite, le champ de vitesse est virtuel (pointillés).

En *plan-plan*, un résultat essentiel est la relation entre l'épaisseur de la zone cisaillée (ζ) et V_0 . En bon accord avec l'expérience (figure 3), on trouve une loi de puissance, $\zeta^{3-\alpha} \cong V_0/g$, où g est l'accélération de la gravité. Le résultat important physiquement est le fait que la forme de la figure de localisation renseigne sur la singularité des fonctions viscométriques. L'ajustement sur les données expérimentales permet de déduire la valeur de l'exposant, $\alpha \cong 1$. Le modèle prédit par ailleurs les comportements des couple visqueux et réaction normale du système expérimental à deux disques, en bon accord également avec les observations [2]. La localisation de l'écoulement entre les deux

La localisation de l'écoulement entre les deux disques horizontaux est assez intuitive : le cisaillement, qui tend à resuspendre les

particules, s'oppose à la gravité qui tend à ramener les particules au contact du disque inférieur. Dans le cas du Couette, l'effet est subtil plus car la gravité agit perpendiculairement au gradient de vitesse. La localisation, dans cette situation, est due à la courbure des lignes de courant [5]. La gravité ne joue qu'un rôle secondaire, en provoquant un gradient vertical de concentration. Dans la partie haute du système, la concentration est faible ($\Phi < \overline{\Phi}$), et la localisation est faible. En bas, au contraire, la concentration est très élevée ($\Phi > \overline{\Phi}$), et la localisation très sévère. On arrive même à un blocage total, dans tout le gap. La figure 5 montre une série calculée, illustrant ces tendances.

Le modèle permet donc de retrouver les formes en entonnoir observées. Il permet de comprendre également pourquoi une boue très concentrée ne peut être que partiellement fluidisée, quelle que soit la vitesse de rotor (figure 5b).

4. Discussion et bilan

Dans le contexte du modèle de fluide effectif, la localisation est directement reliée aux variations de concentration. Dans les deux géométries, l'écoulement n'est permis que dans les régions où $\Phi < \Phi_m$.

En plan-plan, le gradient principal de concentration est vertical, et induit par la gravité.

En Couette, c'est le phénomène de migration [5] qui domine : les particules ont tendance à s'écarter du rotor ; en conséquence, à altitude fixée, Φ augmente avec r, jusqu'à une limite r_m où $\Phi = \Phi_m$.

En Couette (resp. plan-plan), la courbe $r_m(z)$

(resp. $\zeta(z)$), où z est l'altitude, et la limite d'écoulement, $r_{ec}(z)$, doivent théoriquement coïncider. Cette prédiction n'est pas vérifiée dans nos expériences, faute d'une précision suffisante dans la détermination des profils de concentration; mais une réponse partielle peut être faite à partir des données récentes que Ovarlez et al. [8] ont obtenues par imagerie magnétique en géométrie Couette. Ces données indiquent que $r_{ec}(z) < r_m(z)$ en général. Sur cette base, on peut penser que la localisation de l'écoulement fait intervenir un mécanisme supplémentaire, que la description par une théorie hydrodynamique locale ne prend pas en compte [9-11].

Références bibliographiques

[1] Leighton, D. and Acrivos, A. Viscous resuspension. Chem. Eng. Sci. **41**, 1377-1384 (1986).

[2] Lenoble, M., Snabre, P. and Pouligny, B. *The flow of a very concentrated slurry in a parallel-plate device: Influence of gravity.* Phys. Fluids **17**, 073303-1-14 (2005).

[3] Barentin C., Lenoble M., Pouligny B. et Snabre P. *Cisaillement en géométrie Couette d'une pâte granulaire : écoulement et ségrégation*. (Actes du 39^e colloque du Groupe Français de Rhéologie, 13-15 oct, Mulhouse, 2004).

[4] Lenoble, M. Ecoulement et ségrégation dans des pâtes granulaires modèle. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, Bordeaux, France (2005).

[5] Morris, J.F. and Boulay, F. *Curvilinear flows of noncolloidal suspensions: The role of normal stresses.* J. Rheol. **43**, 1213-1237 (1999).

[6] Brady, J.F. and Morris, J.F. *Microstructure* of strongly sheared suspensions and its impact on rheology and diffusion. J. Fluid Mech. **348**, 103-109 (1997).

[7] Cottin-Bizonne C., Barentin, C., Charlaix, E., Bocquet, L., and Barrat, J.L. *Dynamics of simple liquids at heterogeneous surfaces; Molecular dynamics simulations and hydrodynamic description.* Eur. Phys. J. E **15**, 427-438 (2004).

[8] Ovarlez, G., Bertrand, F. and Rodts, S. *Local determination of the constitutive law of a dense suspension of non-colloidal particles through MRI*. J. Rheol. **50**, 259-292 (2006).

[9] Mills, P. and Snabre, P. *Rheology and structure of concentrated suspensions of hard spheres. Shear induced particle migration.* J. Phys. II France **5**, 1597-1608 (1995).

[10] Coussot, P., Nguyen, Q. D., Huynh, H.T. and Bonn, D. Avalanche behaviour in yield stress fluids. Phys. Rev. Lett. **88**, 175501 (2002).

[11] Volfson, D., Tsimring, L.S. and Aranson, I.S. Order parameter description of stationary partially fluidized shear granular flows. Phys. Rev. Lett. **90**, 254301-1-4 (2003).

Étude de l'écoulement d'une suspension de laponite entre deux disques par PIV

S. Jarny¹, P. Monnet¹, C. Philippe¹, A. Besq²

1 Laboratoire d'Études Aérodynamiques, UMR 6609, SP2MI Téléport 2, boulevard Marie et Pierre Curie, BP 30179, 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex 2 Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg, Site universitaire, BP 78, 50130 Cherbourg-Octeville

Résumé : La détermination des propriétés en écoulement des fluides complexes passe aujourd'hui par la réalisation de mesures locales. Nous présentons des mesures de champs de vitesse obtenues dans une géométrie à disques parallèles par utilisation de la PIV. Nous montrons en particulier l'existence de deux zones distinctes d'écoulement avec une suspension thixotrope de laponite. Ces résultats sont alors comparés à ceux obtenus par simulations numériques avec un modèle de thixotropie.

Mots-clé : Laponite, Thixotropie, PIV, Modèle.

1. Introduction

Afin d'améliorer nos connaissances sur les propriétés en écoulement des fluides complexes il convient aujourd'hui d'utiliser des techniques de mesures permettant d'avoir accès à des informations locales. Ainsi la vélocimétrie IRM est utilisée dans le cas de suspensions non ferriques et opaques [1,2,3,4] et l'effet Doppler ultrasonore [5,6,7] pour les fluides non transparents. Outre le développement de nouvelles techniques de mesures, l'application de la PIV aux écoulements viscosimétriques conduit à de nouvelles expériences [8,9].

Nous présentons dans cette étude les résultats d'une campagne expérimentale de PIV obtenus pour un écoulement viscosimétrique entre disques coaxiaux. Après la validation du dispositif avec une huile newtonienne, nous présentons les résultats obtenus avec une suspension de laponite pour des régimes d'écoulement permanent et transitoire. Ces derniers sont alors confrontés aux résultats de simulations numériques dans les mêmes conditions.

2. Dispositif expérimental

2.1 Cellule de cisaillement

Nous travaillons dans une configuration plan-plan avec une cellule de cisaillement composée de deux plateaux de grandes tailles en PMMA (Fig.1). Le cisaillement est obtenu en maintenant fixe le disque supérieur et en contrôlant la rotation, via un moteur électrique, de la cuve inférieure. Ce dispositif est installé sur un bâti autorisant le réglage en hauteur du plateau supérieur, permettant ainsi la mise en place du matériau et l'ajustement de l'entrefer (20 mm dans les essais présentés ici) par l'intermédiaire d'un comparateur.



Figure 1 : Cellule de cisaillement.

Nous utilisons un laser YAG de 30 mJ, projetant une nappe horizontale entre les deux disques, pour les mesures de PIV. Les images sont enregistrées avec une caméra CCD Flowmaster Intense de LaVision munie d'un objectif de 60 mm en filmant l'écoulement directement sur un miroir incliné placé sous le disque inférieur. Par ailleurs, compte tenu de la symétrie de l'écoulement et de l'encombrement du dispositif expérimental, la zone de visualisation se limite à un rectangle ne couvrant pas tout le rayon (Fig.2). En effet, le plateau inférieur repose sur un disque plein assurant son entraînement, masquant ainsi une zone de 40 mm de diamètre autour du centre.

2.2 Matériaux

Au cours de cette étude, nous utilisons deux fluides différents. Dans un premier temps, nous effectuons la validation du dispositif expérimental avec une huile de silicone newtonienne h47v1000 (Rhodorsil) de viscosité dynamique 0,998 Pa.s à 22°C. Nous rajoutons 0,1 g de microbilles de verre creuses Dantec de diamètre moyen 15 μ m dans 3 l d'huile avant de malaxer le tout pendant 5 min avec un homogénéisateur Ultraturax à 11000 trs/min.



Figure 2 : Configuration expérimentale du dispositif de mesure.

Dans un second temps, nous réalisons des mesures avec un fluide à seuil thixotrope transparent. Pour cela, nous préparons des suspensions à partir d'une argile de synthèse, la laponite RD Rockwood. Nous travaillons à une pseudo concentration massique de 2,7%, soit 2,7 g de poudre de laponite pour 100 g d'eau déionisée. La suspension s'obtient en incorporant progressivement 81 g de poudre dans 3 l d'eau déionisée. Cette opération s'effectue sous agitation avec un homogénéisateur Ultraturax à 11000 trs/min, suivi d'une période de malaxage de 30 min toujours à la même vitesse au cours de laquelle nous rajoutons 0,1 g de billes de verres creuses Dantec. Cela permet la dispersion des particules d'argiles dans l'eau ainsi que celle des billes. La préparation est alors laissée au repos pendant une semaine afin que l'hydratation de l'argile s'opère.

2.3 Procédure expérimentale

Nous nous attachons à mesurer les champs de vitesses dans des plans horizontaux entre les deux disques distants de 2 mm. L'origine (plan 0 mm) est prise sur le disque inférieur. Pour tous les essais, nous travaillons par série de 25 doublets d'images avec une puissance du laser à 30%. Les réglages de la fréquence d'enregistrement et de l'écart de temps entre deux impulsions laser sont adaptés à la vitesse de rotation imposée et au régime d'écoulement souhaité (permanent ou transitoire).

Afin d'obtenir des écoulements en régime établi, le disque inférieur est mis en rotation à la vitesse désirée pendant un temps, variant de quelques minutes pour l'huile à plus d'une heure pour la laponite ; temps pendant lequel aucune mesure n'est effectuée. Le réglage du délai entre deux impulsions laser dépend de la vitesse de rotation imposée et plus particulièrement de la vitesse tangentielle maximum atteinte sur le bord extérieur. Ainsi, afin d'obtenir un champ exploitable sur toute la zone de visualisation, nous fixons un temps moyen, que nous conservons pour tous les plans à une même vitesse. La fréquence d'enregistrement est, quant à elle, calculée de sorte que toutes nos mesures se fassent sur 3 tours complets quelle que soit la vitesse de rotation imposée. De cette manière, la moyenne des 25 champs de vitesses se fait sur un nombre fixe de révolutions.

Pour le régime transitoire, nous suivons l'évolution des profils de vitesse au cours du temps lors du passage d'une vitesse de 40 trs/min à 2 trs/min. L'écart entre les deux impulsions laser est réglé à 38000 µs correspondant à la vitesse d'arrivée et la fréquence d'enregistrement est fixée à 5,5 Hz afin de moyenner les 25 champs sur un temps très court. Nous suivons la transition de l'écoulement pendant 3 h en réalisant des mesures ponctuelles au cours du temps. Comme cette phase transitoire a, a priori, une cinétique logarithmique, les premières mesures sont effectuées toutes les minutes, puis toutes les deux minutes et ainsi de suite jusqu'à un écart de vingt minutes. Nous réitérons alors cette procédure pour réaliser des mesures dans un autre plan.

3. Résultats

3.1 Validation du dispositif

La validation du dispositif expérimental se fait à partir des mesures sur l'huile h47v1000. Dans une configuration à disques coaxiaux sans bords extérieurs, la vitesse tangentielle u_{θ} dépend du rayon r et de la position verticale z par la relation :

$$u_{\theta} = r\omega \left(1 - \frac{z}{e}\right) \tag{1}$$

où ω est la vitesse angulaire de rotation et e la dimension de l'entrefer (dans notre cas elle vaut 20 mm).



Figure 3 : Vitesse tangentielle en fonction du rayon pour différents plans horizontaux pour une vitesse de rotation imposée de 20 trs/min.

Nous traçons sur le même graphe et pour une même vitesse de rotation les profils de vitesse mesurés, en points discontinus, ainsi que les profils théoriques, en lignes continues (Fig.3). La ligne continue supérieure correspond à un déplacement en bloc, c'est à dire à la vitesse du plateau inférieur. Les vitesses tangentielles sont ainsi représentées en fonction du rayon pour les différents plans horizontaux de mesures. Nous observons un comportement similaire quelle que soit la vitesse de rotation imposée, caractérisé par une évolution linéaire de la vitesse avec une brusque variation à l'approche du bord de la cuve inférieure. En effet, l'adhérence à la paroi conduit à une augmentation de la vitesse, cette dernière convergeant vers la même valeur limite $R\omega$ pour tous les plans horizontaux. La concordance avec le modèle

théorique est bonne dans la zone où les effets de bords restent négligeables. Néanmoins, des différences entre théorie et expérience sont observées sur certains profils. Nous les attribuons aux incertitudes de positionnement de la nappe laser et à un mauvais ajustement du parallélisme entre les deux disques.

3.2 Régime établi

Nous représentons de la même manière aue précédemment les profils de vitesse tangentielle en fonction du rayon pour la suspension de laponite étudiée (Fig.4). Cette fois ci la ligne continue ne prend en considération que l'écoulement en bloc. Tout d'abord, la zone linéaire, observée sur l'huile, est moins marquée et elle diminue proportionnellement avec la vitesse de rotation imposée. Par contre, les effets de bords sont toujours présents et tous les profils rejoignent la courbe théorique au niveau du bord de la cuve. Le point le plus marquant est le fait que lorsque la vitesse imposée diminue la zone cisaillée se réduit. Cela se traduit par des profils de vitesse se superposant avec la droite d'écoulement en bloc. Ainsi pour la vitesse de rotation à 2 trs/min, seuls trois profils se détachent de cette droite. De plus, il semble que tous les profils tendent à rejoindre cette droite quand on se rapproche du centre. Malheureusement, notre dispositif expérimental ne permet pas de confirmer complètement cette observation car la zone centrale est inaccessible aux mesures. Il est raisonnable de penser qu'il existe deux zones d'écoulement distincts, d'autant plus que ce phénomène a configurations déjà été observé, dans d'autres d'écoulement, sur des matériaux ayant des propriétés identiques de thixotropie [1,10].



Figure 4 : Vitesse tangentielle en fonction du rayon pour différents plans horizontaux pour des vitesses de rotation imposées de 2 et 40 trs/min.

En fait, dans cette géométrie la vitesse tangentielle imposée croît avec le rayon. Et comme nous sommes à entrefer constant, le gradient de vitesse vertical créant le cisaillement varie de la même façon. Or dans le cas d'un fluide thixotrope, il est nécessaire de dépasser une vitesse de cisaillement minimum pour le mettre en mouvement. En dessous de cette vitesse, le matériau n'est pas cisaillé et il se déplace en bloc et au dessus il s'écoule. Il doit donc toujours exister un cône pris en bloc au centre là où le gradient de vitesse reste faible (Fig.5a), ce qui explique que tous les profils tendent vers la droite continue lorsque le rayon décroît. De plus, en abaissant la vitesse de rotation le cisaillement va diminuer et ce cône pris en bloc va s'élargir progressivement jusqu'à atteindre le rayon extérieur (Fig.5b). Puis l'élargissement va se poursuivre et la zone non cisaillée devient un cylindre surmonté d'un cône (Fig.5c).



Figure 5 : Représentation schématique de l'hétérogénéité d'écoulement entre les deux disques.

3.3 Régime transitoire

Ce régime permet de confirmer l'analyse précédente. Nous suivons l'évolution au cours du temps des profils de vitesse tangentielle pour trois plans horizontaux lors du passage d'une vitesse de rotation imposée de 40 à 2 trs/min (Fig.6). Au départ les profils dans les trois plans sont courbés, montrant l'existence d'un cisaillement au sein de l'entrefer. Puis au cours du temps ces profils deviennent progressivement linéaires. Ce phénomène partant de la cuve inférieure et remontant vers le disque supérieur. Nous assistons à la gélification progressive du matériau, la propagation se faisant du bas vers le haut, c'est-à-dire de la zone la moins cisaillée vers celle la plus cisaillée. À la fin de l'essai, seul le profil du plan supérieur présente un cisaillement marqué.

4. Discussion

L'analyse des résultats se fait par l'intermédiaire d'un modèle de thixotropie intégrant un paramètre de structure λ se définissant comme suit :

$$\tau = \tau_{C0}\lambda + K_0 \dot{\gamma}^n \tag{2}$$

$$\frac{\partial\lambda}{\partial t} + \vec{\nabla}\lambda.\vec{u} = \frac{1-\lambda}{t_r} - \frac{\lambda}{t_{d0}\dot{\gamma}^{-m}}$$
(3)

où τ_{C0} , K_0 et *n* sont respectivement la contrainte seuil, la consistance et l'indice de viscosité, t_r et t_{d0} étant les temps de restructuration et de déstructuration et *m* un paramètre du modèle. Une description plus exhaustive de ce modèle est donnée par Philippe et al. [11].



Figure 6 : Évolution des profils de vitesse tangentielle au cours du temps lors d'un passage de 40 à 2 trs/min pour 3 plans horizontaux au sein de l'entrefer.

Les simulations numériques sont réalisées avec le code de calcul industriel par éléments finis Star-CD dans lequel est implémenté le modèle de thixotropie. Compte tenu de la symétrie de l'écoulement les calculs sont effectués sur une portion de la géométrie. Par ailleurs, le maillage est raffiné à l'approche des parois et plus particulièrement sur le bord extérieur là où les gradients de vitesse sont les plus élevés. Nous présentons les résultats obtenus pour le régime établi correspondant aux essais expérimentaux déjà présentés (Fig.7).



Figure 7 : Simulations numériques de la vitesse tangentielle en fonction du rayon pour différents plans horizontaux pour des vitesses de rotation imposées de 2 et

40 trs/min, $\tau_{C0} = 34,1 Pa$, $K_0 = 10,1 SI$, n = 0,18,

 $t_r = 4000 \ s$, $t_{d0} = 1000 \ SI$, m = 0,28.

D'un point de vue qualitatif nous retrouvons la même évolution que celle observée sur les courbes expérimentales. La zone prise en bloc est retrouvée lorsque la vitesse de rotation imposée est faible et le cône central peut alors être visualisé. En ce qui concerne la vitesse de rotation la plus élevée, la zone d'évolution linéaire de la vitesse en fonction du rayon est observée avec néanmoins des variations plus importantes sur les simulations. Par contre, d'un point de vue quantitatif, tous les profils ne sont pas retrouvés. Nous observons une différence notable sur la zone non cisaillée qui est dans les deux cas est surestimée. Cela est probablement dû aux introduits dans le modèle paramètres qui ne correspondent pas exactement au comportement du fluide.

5. Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons développé une cellule de cisaillement de grande taille qui nous permet de réaliser des mesures locales de champs de vitesse au sein de l'entrefer grâce à la PIV. Après la validation du dispositif avec une huile newtonienne, nous avons suivi une suspension de laponite en écoulement. Dans la configuration disque-plateau utilisée il se forme un cône solide tournant en bloc au centre de la géométrie. Bien que nous soyons en entrefer large, cette non homogénéité dans l'écoulement peut se retrouver sur des géométries plus petites. Les hypothèses faites par le rhéomètre dans ce cas ne sont pas bonnes et peuvent entraîner des erreurs importantes lors de l'analyse des résultats. Par ailleurs, nous retrouvons qualitativement le même comportement avec les simulations numériques. Il reste néanmoins des progrès à faire quant à la détermination des paramètres du modèle. De plus, l'amélioration des mesures expérimentales passe par un nouveau dispositif plus précis (en cours de fabrication) et de nouvelles techniques de mesures (tomographie PIV).

[1] Jarny, S. Roussel, N. Rodts, S. Bertrand, F. Le Roy, R. Coussot, P. Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry. *Cem. Concr. Res.*, 35 (10), 1873-1881 (2005).

[2] Ovarlez, G. Bertand, F. Rodts, S. Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles throught magnetic resonance imaging. *J. Rheo.*, 50 (3), 259-292, (2006).

[3] Britton, M.M. Callaghan, P.T. Nuclear magnetic resonance visualization of anomalous flow in cone-and-plate rheometry. *J. Rheo.*, 41 (6), 1365-1386 (1997).

[4] Götz, J. Kreibich, W. Peciar, M. Buggisch, H. MRI of Couette experiments in a newly developed shear device – suitable for pastes and concentrated suspensions? *J. Non Newt. Fluids Mech.*, 98, 117-139 (2001).

[5] Dogan, N. McCarthy, M.J. Powell, R.L. Measurement of polymer melt rheology using ultrasonics-based in-line rheometry. *Mes. Sci. Tech.*, 16 (8), 1684-1690 (2005).

[6] Ouriev, B. Windhab, E. Braun, P. Birkhofer, B. Industrial application of ultrasound based in-line rheometry: From stationary to pulsating pipe flow of chocolate suspension in precrystallization process. *Rev. Sci. Instr.*, 75 (10 I), 3164-3168 (2004).

[7] Pfund, D.M. Greenwood, M.S. Bamberger, J.A. Pappas, R.A. Inline ultrasonic rheometry by pulsed Doppler. *Ultrasonics*, online.

[8] Ramirez-Gilly, M. Martinez-Padilla, L.P. Manero, O. Particle image velocimetry applied to suspensions of millimetric-size particles using a vane-in-a-large-baffled-cup rheometer. *J. Food Eng.*, online.

[9] Marin-Santibanez, B.M. Perez-Gonzalez, J. De Vargas, L. Rodriguez-Gonzalez, F. Huelsz, G. Rheometry – PIV of shear-thickening wormlike micelles. *Langmuir*, 22 (9), 4015-4026 (2006).

[10] Coussot, P. Raynaud, J.S. Bertrand, F. Moucheront, P. Guilbaud, J.P. Huynh, H.T. Jarny, S. Lesueur, D. Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials. *Phys. Rev. Lett.*, 88 (21), 218301 (2002).

[11] Philippe, C. Jarny, S. Monnet, P. Simulation numérique de la transition liquide-solide d'un fluide thixotrope à seuil d'écoulement dans l'entrefer d'un viscosimètre rotatif disqueplateau, 41^{ime} Colloque du Groupe Français de Rhéologie, (2006).

Ecoulements de suspensions concentrées : détermination locale de la loi de comportement

G. Ovarlez, F. Bertrand, et S. Rodts

Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil (UMR 113-LCPC-ENPC-CNRS) Institut Navier ; 2, allée Kepler ; 77420 Champs sur Marne

Résumé : Nous étudions les écoulements de suspensions concentrées de particules non-colloïdales, en couplant mesures rhéométriques et mesures de profils de vitesse et de concentration par IRM. Nous montrons que le cisaillement est localisé aux basses vitesses de cisaillement, et qu'un profil de concentration inhomogène est établi par l'écoulement. Nous effectuons une analyse locale du comportement du matériau et montrons que celui-ci est purement visqueux. Nous obtenons enfin la loi locale de dépendance de la viscosité avec la concentration, et proposons une loi de comportement.

Mots-clé : Suspension ; Granulaire ; Localisation ; Migration ; Viscosité ; IRM

1. Introduction

Les écoulements de matériaux granulaires secs ont récemment donné lieu à de nombreuses études qui ont permis d'obtenir une bonne compréhension de leur comportement [1]. Les suspensions très concentrées, dans lesquelles le fluide interstitiel joue un rôle majeur, ont en revanche fait l'objet de peu d'études. Des travaux récents montrent que ces matériaux semblent se comporter comme des milieux granulaires secs à bas taux de cisaillement, avec des contacts frictionnels entre grains, et comme des matériaux visqueux à haut taux de cisaillement, avec des contacts lubrifiés [2-5]. En régime visqueux, la viscosité diverge à proximité de la fraction maximale d'empilement ϕ_m en suivant une loi de Krieger-Dougherty $\eta(\phi) = \eta_0 (1 - \phi/\phi_m)^{-\alpha}$ dont les paramètres exacts restent sujet à débat étant donnés les nombreux problèmes qui peuvent survenir (migration, sédimentation, resuspension) et leur forte dépendance avec la nature des interactions à courte portée [6]. Les résultats expérimentaux sont cependant fondés sur des mesures macroscopiques. Or, de récents travaux sont venus remettre en question les lois de comportement obtenues à partir de telles mesures [5] : la donnée des profils de vitesse dans les fluides à seuil permet de mettre en évidence l'arrêt de l'écoulement en dessous d'un taux de cisaillement critique, ce qui n'est pas compatible avec les lois de Bingham ou d'Herschel-Bulkley déduites de la rhéométrie macroscopique. Nous avons donc étudié le comportement en écoulement de suspensions concentrées de particules non-colloïdales en couplant mesures rhéométriques macroscopiques et mesures de profils de vitesse et de concentration par IRM, afin d'obtenir localement le comportement de ces matériaux [7].

2. Dispositif expérimental

Nous utilisons des billes de polystyrène, de diamètre 300 µm et de densité 1.05 immergées dans une huile

Newtonienne de densité 0.96 et de viscosité 20 mPa.s, à des fractions volumiques ϕ de 55 à 60 %; la proximité des densités permet d'éviter les problèmes de sédimentation.

Les expériences sont effectuées à vitesse de rotation imposée Ω_i comprise entre 0.01 et 100 trs/min sur un rhéomètre Bohlin C-VOR 200, dans une géométrie de Couette (rayon du cylindre intérieur $R_i=4.15$ cm, rayon du cylindre extérieur 6 cm, hauteur 11 cm) dont les parois sont recouvertes de papier de verre afin d'éviter le glissement [5].

Des mesures d'IRM, effectuées sur la phase huile de la suspension, fournissent une mesure directe de la distribution locale de vitesse et de concentration dans l'entrefer avec une résolution radiale de 0.5 mm (pour des détails sur l'appareil et les séquences employées, voir [7,8]).

3. Régime permanent : localisation et migration



Fig. 1 : a) Rhéogramme stationnaire obtenu à vitesse de rotation imposée sur une suspension à 58%. La ligne est un modèle de Bingham : $C = C_0 + \eta \Omega$. b) Vitesse V à une distance R dans l'entrefer normalisée par la vitesse V_i au niveau du cylindre interne (en R=R_i), en régime stationnaire, pour différentes vitesses de rotation Ω_i .

Dans les expériences effectuées à vitesse de rotation imposée, en dessous d'une vitesse Ω_c le couple mesuré en régime stationnaire est à peu près indépendant de la vitesse (Fig. 1a). Pour des vitesses de rotation plus élevées ($\Omega > \Omega_c$), le couple augmente linéairement avec la vitesse de rotation. A ce stade, il est tentant de modéliser la loi de 41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie comportement du matériau par exemple par un modèle de Bingham $\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}$ (Fig. 1a).

L'observation des profils de vitesse (Fig. 1b) montre qu'à basse vitesse seule une faible fraction du matériau est cisaillée : il y a localisation du cisaillement à proximité du cylindre interne. La fraction de matériau cisaillé augmente lorsque la vitesse de rotation augmente. Au-delà d'une vitesse critique Ω_c , tout le matériau est cisaillé, et les vitesses normalisées $V(R)/V(R_i)$ se confondent sur une courbe universelle (ce point se révèlera important pour l'analyse locale du comportement, cf. section 5), qui n'est pas Newtonienne.

On remarque enfin que la vitesse de rotation Ω_c de transition entre un régime macroscopique quasistatique et un régime visqueux (Fig. 1a) correspond à la valeur de vitesse au-delà de laquelle la région cisaillée a envahi tout l'entrefer (Fig. 1b).

A ce stade, on remarque que la donnée des profils de vitesse incite à la prudence sur l'interprétation macroscopique (en termes de loi de comportement) et microscopique (en termes d'origine physique de cette loi) des données rhéologiques. Tout d'abord, le rhéogramme macroscopique ne peut pas s'interpréter directement en loi de comportement : il faut effectuer une analyse locale afin de tenir compte de l'évolution de l'épaisseur cisaillée avec la vitesse de rotation. Quant à l'interprétation physique, si le comportement à basse vitesse se caractérise par un plateau de contrainte comme pour les écoulements quasistatiques de matériaux granulaires secs, il présente néanmoins une différence majeure avec ceux-ci : en effet, on observe une augmentation de la zone cisaillée avec la vitesse dans les suspensions tandis que dans les matériaux granulaires secs la fraction de matériau cisaillée reste constante [1]. Enfin, si le couple est proportionnel à la viscosité du fluide interstitiel [2-5] et à la vitesse de rotation audelà de Ω_c , les profils de vitesses ne sont pas pour autant Newtoniens (Fig. 1b) et ne permettent donc pas à ce stade d'interpréter le régime haute vitesse comme un régime visqueux dans lequel les contacts sont lubrifiés.



Fig. 2 : Profils de concentration obtenus en régime stationnaire dans des suspensions de concentration moyenne 58 %, 59 %, et 60 %.

Nous avons également effectué des mesures de profils de concentration [7]. La Fig. 2 montre qu'en régime stationnaire, la concentration croît lorsqu'on s'éloigne du cylindre interne, et ce quelle que soit la

concentration moyenne. Pour une étude du phénomène de migration à l'origine de cette inhomogénéité et une comparaison à divers modèles voir [7]. On observe en particulier que le profil est établi par le précisaillement et reste ensuite le même quelle que soit la vitesse et le régime d'écoulement [7] (localisé ou non) : la migration n'est donc pas à l'origine de la localisation du cisaillement.

Cette hétérogénéité apporte une première explication naturelle au caractère non-Newtonien des profils de vitesse car elle implique que la viscosité du matériau augmente lorsqu'on s'éloigne du cylindre interne.

On déduit de l'indépendance du profil de concentration par rapport à la vitesse qu'à défaut de travailler sur un matériau homogène, nous avons obtenu des résultats rhéométriques sur une même structure pour toutes les vitesses étudiées. Les résultats déduits d'une analyse locale du comportement dans l'entrefer (à une distance R) seront donc tous obtenus sur un même matériau de concentration donnée $\phi(R)$, pour peu que la concentration soit le seul paramètre constitutif.

4. Régime transitoire et loi de comportement

Nous allons montrer que l'étude des régimes d'écoulement transitoires permet d'obtenir la loi de comportement des suspensions concentrées.

Nous avons étudié [7] l'initiation de la localisation du cisaillement : on effectue brusquement un changement de vitesse entre une vitesse $\Omega_1 > \Omega_c$, telle que le matériau est totalement cisaillé, et une vitesse $\Omega_2 < \Omega_c$.



Fig. 3 : a) Couple en fonction du déplacement du cylindre interne à différentes vitesses Ω_2 après précisaillement. b) Evolution temporelle des profils de vitesse à 0.2 trs/min juste après un cisaillement à 9 trs/min.

Nous observons (Fig. 3b) que la localisation du cisaillement n'est pas instantanée, mais survient pendant un temps $t \propto 1/\Omega_2$ qui correspond à une déformation du matériau de l'ordre de 1 [7]. Cette localisation survient parallèlement à une forte augmentation du couple (Fig. 3a); le couple continue à augmenter plus faiblement ensuite à cause du phénomène de sédimentation qui n'est pas complètement négligeable, sans que l'épaisseur cisaillée en soit affectée.

Cette observation permet de caractériser le matériau en dessous de la vitesse de rotation critique Ω_c : en effet le couple aux temps courts après le changement brusque de vitesse, depuis une vitesse de rotation Ω_1 en régime visqueux à une vitesse Ω_2 en régime 41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie localisé, prend sa valeur pour un matériau cisaillé à une vitesse Ω_2 dans *l'ensemble de l'entrefer*; on peut montrer également [7] que l'ensemble des profils de vitesse normalisés juste après le saut de vitesse $V(R,t=0^+)/\Omega_2 R_i$ sont confondus (voir également Fig. 3b). L'ensemble des valeurs de couple obtenues aux temps courts caractérisent donc le matériau cisaillé sur une même épaisseur, contrairement aux valeurs obtenues en régime stationnaire qui couplent évolution de la géométrie et comportement du matériau. Il est donc instructif de tracer le rhéogramme (Fig. 4) comprenant l'ensemble des valeurs (en régime transitoire et permanent): on obtient ainsi à partir des valeurs obtenues juste après le précisaillement une caractérisation à morphologie constante, qui peut s'interpréter en terme de loi de comportement.



Fig. 4 : Couple en fonction de la vitesse de rotation Ω_2 imposée après un cisaillement à 100 trs/min. Toutes les valeurs de couple mesurées au cours du temps sur 200 s sont représentées (cf. Fig. 3a). Les flèches indiquent le sens d'évolution du couple au cours du temps. La droite est une droite visqueuse (pente 0.012 N.m/s), la courbe en pointillés est un modèle de Bingham $C = C_0 + \eta \Omega$ (C_0 =0.001 N.m, η =0.012 N.m/s).

La Fig. 4 montre que le matériau structuré en régime visqueux, et cisaillé dans tout l'entrefer, a en réalité un comportement purement visqueux sans seuil : le couple est proportionnel à la vitesse de rotation du cylindre interne quelle que soit la vitesse à $t=0^+$ juste après le précisaillement. Le cisaillement se localise ensuite progressivement avec la déformation pour donner un rhéogramme macroscopique stationnaire qui est ajustable par une loi de type Bingham, qui n'est pas la loi constitutive du matériau car elle couple comportement et localisation du cisaillement. En appliquant la même méthodologie en régime localisé, on montre que la loi caractérisant l'écoulement localisé du matériau est également visqueuse [7], en contradiction avec la vision d'écoulements frictionnels [2-4].

5. Mesures locales de viscosité

Nous avons obtenu une loi macroscopique $C = \alpha \Omega$ pour tout Ω lorsque le matériau est cisaillé sur une épaisseur constante. Moyennant l'hypothèse raisonnable de contraintes homogènes sur le cylindre interne, i.e. si le matériau est homogène dans la direction verticale (ce que nous avons vérifié [7]) et s'il n'y a pas de dépendance de la contrainte avec un terme de pression dépendant de la hauteur [4], on en déduit la contrainte de cisaillement en tout point dans l'entrefer : $\tau(R) = \frac{\alpha \Omega}{2\pi R^2 h}$. Comme d'autre part nous avons montré (Fig. 1b, 3b et [7]) que les profils de vitesse normalisés $V(R)/\Omega R$ se confondent, on en déduit $\dot{\gamma}(R) \propto \Omega$, et finalement $\tau(R) \propto \dot{\gamma}(R)$: autrement dit, le comportement local du matériau en écoulement est purement visqueux (nous disons visqueux, et non Newtonien car les suspensions développent des contraintes normales [9]). L'inhomogénéité stationnaire (cf. section 3) du matériau permet d'effectuer un changement de variable entre rayon R et concentration ϕ . La mesure de l'évolution du taux de cisaillement dans l'entrefer à partir des profils de vitesse permet ainsi, à partir d'une expérience IRM unique, d'obtenir la loi de dépendance de la viscosité avec la concentration $\eta(\phi) = \tau(\phi(R)) / \dot{\gamma}(\phi(R)).$ Nous présentons le résultat de l'analyse effectuée sur des matériaux préparés à plusieurs concentrations moyennes sur la Fig. 5.



Fig. 5 : Viscosité (normalisée par la viscosité du fluide interstitiel) en fonction de la concentration, déduite des mesures locales de vitesse et de concentration dans des suspensions de concentration 56.5 à 60 %. Les cercles creux sont les valeurs issues d'une analyse rhéométrique macroscopique [7] (en supposant le matériau homogène).

Nous trouvons que la viscosité mesurée localement Krieger-Dougherty suit une loi de $\eta = \eta_0 (1 - \phi / \phi_m)^{-\alpha}$, avec un exposant $\alpha = 2$ et une fraction maximale d'empilement $\phi_m = 0.605$ [7]. Nous remarquons en particulier que les données obtenues en rhéométrie macroscopique [7] (en supposant le matériau homogène) sous-estiment la viscosité réelle du matériau (jusqu'à un facteur 5). La fraction maximale d'empilement peut être déterminée par une mesure directe [7] en étudiant le comportement de suspensions très concentrées (audelà de 59 % en moyenne). Dans ce cas, il se passe schématiquement la même chose que ce que nous avons présenté précédemment : à très basse vitesse, l'écoulement est fortement localisé à proximité du cylindre interne; puis lorsque la vitesse augmente, cette zone croît. Mais dans ce cas, elle ne croît pas jusqu'à atteindre tout l'entrefer : il existe un rayon de saturation R_{sat} au-delà duquel le matériau ne s'écoule pas même à haute vitesse : dans ce cas la vitesse critique Ω_c est telle qu'au-delà de Ω_c le

41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie matériau s'écoule dans un entrefer compris entre R_i et R_{sat} et les profils $V(R)/V(R_i)$ se superposent dans cette zone. L'absence d'écoulement au-delà de R_{sat} est due à la divergence de la viscosité en ce point : la migration a créé une zone où aucun écoulement n'est possible car de concentration supérieure à ϕ_m . Le profil de concentration étant continu, ϕ_m est atteint exactement en R_{sat} . Par exemple, pour une suspension concentrée à 60 %, on observe R_{sat} =5.2 cm [7]; la mesure (voir le profil de concentration Fig. 2) donne alors $\phi_m = 0.605$.

6. Interprétation

La loi que nous proposons est une loi visqueuse tronquée : $\tau = \eta(\phi)\dot{\gamma}$ si $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c(\phi)$, avec une viscosité $\eta(\phi) = \eta_0 (1 - \phi/0.605)^{-2}$. D'autre part, la contrainte normale au cisaillement s'écrit $\tau_N = \beta(\phi)\dot{\gamma}$ (voir [9] pour une discussion sur la forme de $\beta(\phi)$).

La loi que nous proposons permet de comprendre toutes les données macroscopiques. On reproduit naturellement le comportement purement visqueux observé section 4. Aux basses vitesses, le cisaillement est localisé : pour pouvoir cisailler le matériau, il faut en effet vérifier $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ ce qui n'est possible que sur une faible épaisseur si on impose une faible vitesse de rotation Ω au cylindre interne. Il résulte de la localisation une contrainte à peu près constante $\tau_c(\phi(R_i)) \approx \eta(\phi(R_i)) \dot{\gamma}_c(\phi(R_i))$ tant que le cisaillement est localisé. Lorsque tout l'entrefer est cisaillé. le taux de cisaillement augmente proportionnellement à Ω ce qui conduit à une augmentation de la contrainte elle-même proportionnelle à Ω . Il en résulte finalement rhéogramme macroscopique de type Bingham.

On en déduit également l'existence d'un coefficient de frottement apparent dans les deux régimes d'écoulement, $\tau/\tau_N = \mu(\phi) = \eta(\phi)/\beta(\phi)$ qui n'indique nullement l'existence d'écoulements granulaires.

En conclusion, si le régime d'écoulement stationnaire observé macroscopiquement à basse vitesse présente de fortes similitudes avec les écoulements quasistatiques de matériaux granulaires secs (contrainte indépendante du taux de cisaillement et proportionnalité entre contraintes de cisaillement et contraintes normales [2-5,9]), l'analyse locale nous permet de montrer que son origine est un comportement purement visqueux.

Du point de vue microscopique, la zone bloquée doit tirer son origine de la formation d'un réseau de contacts directs. Dans la zone en écoulement, le comportement visqueux laisse en revanche penser qu'il n'y a pas de contacts directs mais uniquement des interactions hydrodynamiques entre particules. Alors, sous le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_c$ (dont l'origine physique reste à comprendre) il y a un changement de la configuration des grains d'un état sans contacts à la formation d'un réseau de contacts. Ceci est cohérent avec l'observation d'une déformation caractéristique d'ordre 1 pour localiser l'écoulement.

7. Conclusion

Nous avons étudié les écoulements de suspensions très concentrées. combinant mesures en rhéométriques macroscopiques et mesures locales de vitesse et de concentration. Nous avons observé que le cisaillement est localisé à proximité du cylindre interne à basse vitesse de rotation. Nous avons également mis en évidence l'hétérogénéité des profils de concentration du matériau en écoulement. Nous avons montré que la contrainte de cisaillement dans le matériau en écoulement est purement visqueuse bien que la localisation du cisaillement conduise à une loi macroscopique apparente de Bingham. Ceci nous permet de définir une viscosité en tout point de l'entrefer Nous en avons déduit une nouvelle méthode de mesure locale de la dépendance de la viscosité avec la concentration, basée sur les mesures d'IRM et nous trouvons $\eta = \eta_0 (1 - \phi / \phi_m)^{-\alpha}$ avec un exposant $\alpha = 2$ et une fraction maximale d'empilement $\phi_m = 0.605$ Nous proposons enfin une loi de comportement visqueuse tronquée qui permet d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux.

[1] GDR Midi. On dense granular flows. *Eur. Phys. J. E* 14, 341-365 (2004).

[2] Bagnold, R.A. Experiments on a gravity-free dispersion of large solid spheres in a Newtonian fluid under shear. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 225, 49–63 (1954).

[3] Prasad, D., H.K. Kytömaa. Particle stress and viscous compaction during shear of dense suspensions. *Int. J. Multiphase Flow* 21, 775-785 (1995).

[4] Ancey, C., P. Coussot. Transition frictionnelle/ visqueuse pour une suspension granulaire. *C.R. Acad. Sci. Paris* 327, Série II b, 515-522 (1999).

[5] Coussot, P. *Rheometry of Pastes, Suspensions and Granular Materials.* (Wiley, New York, 2005).

[6] Brady, J.F., J.F. Morris, Microstructure of strongly sheared suspensions and its impact on rheology and diffusion. *J. Fluid Mech.* 348, 103–139 (1997).

[7] Ovarlez, G., F. Bertrand, S. Rodts. Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging. *J. Rheol.* 50, 259-292 (2006).

[8] Huang, N., G. Ovarlez, F. Bertrand, S. Rodts, P. Coussot, D. Bonn. Flow of wet granular materials. *Phys. Rev. Lett.* 94, 028301 (2005).

[9] Zarraga, I.E., D.A. Hill, D.T. Leighton. The characterization of the total stress of concentrated suspensions of noncolloidal spheres in Newtonian fluids. *J. Rheol.* 44, 185-220 (2000).

Localisation et modélisation des zones de glissement en écoulement de compression

P. Estellé, A. Perrot, C. Lanos

LGCGM équipe Matériaux et Thermique de l'Habitat, INSA/IUT Rennes, 35000 RENNES

Résumé : En rhéometrie de compression, la connaissance des conditions d'écoulement aux plateaux est primordiale. Si du glissement se produit à l'interface fluide / plateau, il est nécessaire d'évaluer la région dans laquelle il peut apparaître. Ce problème est étudié à partir de visualisation réalisée lors d'essais de compression sur des échantillons cylindriques de suspension concentrée. Les résultats permettent de proposer un modèle d'écoulement à l'interface. La zone centrale de l'échantillon reste adhérente aux plateaux ; au-delà, le fluide glisse avec frottement. Ce modèle est ensuite exploité pour construire une solution analytique de l'éffort de compression d'un fluide de Bingham présentant un écoulement localement glissant avec frottement.

Mots-clé : Ecoulement de compression, visualisation, glissement, modélisation

1. Introduction

L'écoulement de compression (squeeze flow) est actuellement largement exploité pour étudier les propriétés rhéologiques des matériaux, des fluides souples aux suspensions très concentrées. Différentes solutions analytiques de cet écoulement ont pu être déterminées. Elles dépendent du comportement rhéologique du matériau, des conditions aux limites en périphérie de l'échantillon et des conditions d'interface fluide / plateau [1]. Les conditions d'adhérence, assurées par une rugosité contrôlée des plateaux, ou de glissement parfait obtenu par lubrification sont généralement assumées et exploitées pour caractériser les matériaux.

Cependant, du glissement avec frottement peut aussi se produire durant un tel écoulement selon l'interaction fluide / paroi et la nature du fluide testé. Ceci contribue à modifier le champ de l'écoulement. Dans ce cas, il est nécessaire de positionner la région en glissement et d'évaluer sa forme, de façon à proposer une solution appropriée à cette typologie d'écoulement.

Des résultats expérimentaux de visualisation obtenus lors d'essais de compression réalisés sur une suspension concentrée permettent de proposer une modélisation de l'écoulement à l'interface. Une région glissante avec frottement évolue autour d'une zone centrale circulaire adhérente aux plateaux. A partir de ce modèle, et en imposant les conditions de frottement dans la zone glissante, la solution de l'effort de compression d'un fluide de Bingham est finalement proposée. La position de la frontière entre les deux régimes d'écoulement aux plateaux est déterminée.

2. Visualisation et modélisation

2.1 Matériau

Le matériau étudié est une suspension minérale concentrée (plasticine) dont le comportement rhéologique est essentiellement plastique. Le seuil d'écoulement de la pâte est mesuré avec une géométrie vane (D = h = 8mm) utilisée en déformation imposée, et considéré égal à la valeur maximale de contrainte de cisaillement obtenue. Les essais montrent que la pâte présente un seuil d'écoulement de 25 kPa, qui ne dépend pas des vitesses de rotation exploitées (0,1 ; 0,5 et 1 tpm)

2.2 Visualisation du comportement à l'interface matériau / plateau

Des échantillons cylindriques de suspension, de 50 mm de diamètre et de 17 mm hauteur, sont mis en écoulement de compression entre deux plateaux translucides de 120 mm de diamètre. Les essais sont réalisés à température ambiante et à volume initial constant, au moyen d'une presse hydraulique de grande capacité dont les spécificités sont décrites dans [2]. Des marqueurs cylindriques, à base de poudre organique colorée, sont appliqués à la surface des échantillons de façon à évaluer la présence de glissement à la surface des plateaux. L'épaisseur des marqueurs est suffisamment faible pour ne pas perturber les conditions d'écoulement aux plateaux. Deux séries d'essai sont mises en oeuvre. La première consiste à évaluer les conditions d'écoulement aux plateaux du matériau sans appliquer de traitement spécifique à la surface des plateaux (figure 1). Ces mêmes conditions sont ensuite étudiées en assurant une condition d'adhérence à l'interface matériau / plateau en déposant

une fine couche de poudre minérale sur les plateaux (figure 2). Le cisaillement de cette fine couche, largement plus difficile que celui de la suspension, permet de créer une interface rugueuse et d'assurer l'adhérence du matériau [2]. Les résultats sont respectivement décrits par les figures 1 et 2 qui présentent l'évolution des conditions d'écoulement aux plateaux pour différentes hauteurs successives de compression (hauteur initiale, puis 50 et 25 % de cette hauteur). le marqueur de la zone centrale reste inchangé. Pour des conditions d'adhérence, la zone centrale n'est pas cisaillée. Ce résultat est en accord avec les travaux numériques de [3]. Finalement, ces résultats montrent que le glissement se produit au-delà d'une zone centrale adhérente ou faiblement cisaillée, et non pas sur la totalité de la zone de contact entre les plateaux et le matériau sur toute la durée de la compression.



Figure 1 : Visualisation de l'écoulement partiellement glissant de la plasticine.

Comme le montre la figure 1, on constate un étirement des cercles de marquage colorés qui s'explique par des conditions de glissement. La zone centrale de l'échantillon ne subit pas la même modification : le marqueur central évolue peu traduisant l'adhérence du matériau dans cette zone. La position de la frontière entre les deux régimes d'écoulement évolue au cours de la compression. L'évolution des marqueurs, sur la figure 2, confirme la condition d'adhérence aux plateaux. Au cours de la compression, les cercles de marquage perdent rapidement leur forme et leur épaisseur s'étale sur une large zone. On peut cependant constater dans ce cas que



Figure 2 : Visualisation de l'écoulement adhérent de la plasticine obtenu par interposition d'un dépôt de poudre en surface des plateaux.

Ceci permet de proposer un modèle d'écoulement glissant avec frottement à l'interface fluide / paroi décrit par la figure 3. La frontière séparant les zones de régimes d'écoulement différents, adhérente et glissante, est définie comme un rayon de glissement, noté R_g , dont la position évolue au cours de l'essai. R_g tend vers R en début d'essai puis vers 0 en fin d'essai. Le champ d'écoulement complexe associé à de telles conditions aux limites reste à déterminer. Ceci permet d'envisager une solution supplémentaire aux modèles existants [1]. Ce problème est analysé dans la section suivante en assumant un comportement rhéologique de Bingham et en imposant la loi de frottement dans la zone glissante.



Figure 3 : Modèle d'écoulement d'un fluide de Bingham en écoulement partiellement glissant avec frottement (par symétrie, seul le quart supérieur droit de la section de l'échantillon est représenté).

3. Effort de compression de l'écoulement partiellement glissant avec frottement d'un fluide de Bingham

3.1 Loi de frottement

En écoulement de compression, différentes lois de frottement des matériaux à l'interface sont utilisées dans la littérature [2,5]. La forme la plus générale considère une équation de type Herschell-Bulkley pour traduire les conditions aux limites aux plateaux:

$$\left|\tau_{p}\right| = \tau_{0p} + \eta \left|V_{s}\right|^{n} \tag{1}$$

où τ_{0p} est le seuil de d'écoulement aux parois, V_s est la vitesse de glissement, η et n sont des paramètres d'interface du matériau. Cette relation se réduit à l'équation de Navier pour $\tau_{0p} = 0$. Nous considérons ici une forme plus simple que l'équation (1) en assumant une contrainte de cisaillement constante à l'interface fluide / paroi dans la zone glissante [6], qui égale ici un seuil de friction noté K_p (équation 2).

$$\left|\tau_{p}\right| = K_{p} \tag{2}$$

L'équation (2) n'intègre pas la vitesse de glissement aux plateaux. Cependant, la détermination du champ des vitesses permet par continuité de déduire son expression.

3.2 Champs des vitesses

Pour modéliser l'écoulement d'un fluide de Bingham en écoulement partiellement glissant, le modèle de glissement décrit précédemment est couplé à l'approche suivante [4]. La zone d'écoulement entre les plateaux est divisée en une zone centrale en écoulement élongationnel, dont l'épaisseur est définie par le paramètre β , comprise entre deux zones proches des plateaux en écoulement de cisaillement (figure3). Nous considérons une forme générale de la loi de comportement, qui lie la partie déviatorique du tenseur des contraintes au tenseur des taux de déformation par l'équation (3).

$$\sigma_{ij}^{(d)} = 2\eta (I_2) D_{ij}$$
(3)

avec, dans le cas du fluide de Bingham $2\eta(I_2) = 2\mu + \frac{K}{\sqrt{I_2}}$ lorsque le seuil de plasticité est

atteint et l'écoulement se produit; K est le seuil de plasticité et μ la viscosité plastique, I_2 le second invariant du tenseur des taux de déformation.

Le champ des vitesses dans la zone adhérente en écoulement de cisaillement est donné par [4]. Il dépend des paramètres géométriques de l'écoulement ainsi que du paramètre β , dont l'expression est la suivante [4].

$$\beta = \sqrt{2}\sqrt{(3g+2)}\sin\left(\frac{1}{3}\tan^{-1}\left(\frac{2\sqrt{2}(3g+2)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\frac{g}{(3g+2)^{3}}}}{3g\sqrt{(3g^{2}+6g+4)}}\right)\right)$$
(4)

Par analogie, on considère dans la zone glissante un profil de vitesse radiale parabolique dans la zone cisaillée.

$$V_r(r,z) = az^2 + bz + c(r) \operatorname{si} \frac{h}{2} \ge z > \frac{\beta h}{2}$$
 (5)

Par continuité, le champ de vitesse radiale dans la zone élongationnelle en glissement s'écrit :

$$V_r(r,z) = a \frac{\beta^2 h^2}{4} + b \frac{\beta h}{2} + c(r) \text{ si } 0 \le z \le \frac{\beta h}{2}(6)$$

où a, b et c sont des paramètres ou fonctions inconnus, à déterminer, qui dépendent des paramètres géométriques (*R* le rayon des plateaux, *h*, la hauteur de l'échantillon, \dot{h} la vitesse de compression) et du rayon de glissement R_g . L'exploitation des conditions aux limites du problème, de la continuité des vitesses et de leur dérivée entre les différentes zones d'écoulement et de l'équation de conservation de la masse permet de déterminer les fonctions a, b et c. La résolution complète de ce système d'équations, développée dans [5], donne finalement le champ de vitesses cinématiquement admissibles suivant dans la zone en glissement.

Pour
$$0 \le z \le \frac{\beta h}{2}$$

$$V_r(r,z) = \frac{\dot{h}\left(R_g\left(\beta - 1\right) + r\left(\beta + 2\right)\right)}{2h(\beta + 2)} \tag{7}$$

$$V_z(r,z) = -\frac{\dot{h}z(R_g(\beta-1)+2r(\beta+2))}{2hr(\beta+2)}$$
(8)

Pour
$$\frac{h}{2} \ge z > \frac{\beta h}{2}$$

 $V_r(r, z) = \frac{\dot{h}(-12R_g z^2 + 12hR_g z\beta + h^2(2r + R_g - 3(r + R_g)\beta + (r - R_g)\beta^3))}{2h^3(\beta - 1)^2(\beta + 2)}$

$$V_z(r, z) = -\frac{\dot{h}(-8R_g z^3 + 12hR_g z^2\beta + h^3R_g\beta^3 + 2h^2z(R_g - R_g\beta(3 + \beta^2) + 2r(\beta - 1)^2(\beta + 2)))}{2h^3(\beta - 1)^2(\beta + 2)}$$
(10)

La vitesse de glissement dans la zone glissante se déduit de l'équation (9), pour z = h/2. La forme élongationnelle de cette expression, due à la présence du glissement, est en accord avec [7].

$$V_s(r) = \frac{\dot{h}(r - R_g)}{2h} \tag{11}$$

3.2 Expression du rayon de glissement

Le rayon de glissement s'obtient en exprimant la continuité de la contrainte de cisaillement entre les zones adhérente et glissante, en $r = R_g$ (équation 12) ou en utilisant la relation entre β et g [4]en $r = R_g$ (équation 13).

$$R_{g} = \frac{(K_{p} - K)h^{2}}{6\mu \dot{h}} \frac{(2 - 2\beta + \beta^{3})}{(1 - \beta)}$$
(12)

$$R_{g} = \frac{Kh^{2}}{\mu \dot{h}} \frac{2(\beta - 1)^{2}(\beta + 2)}{9\beta}$$
(13)

La combinaison des équations (12) et (13) donne la relation suivante, qui montre le seuil de friction est une fonction constante du seuil d'écoulement.

$$\frac{K_p}{K} = \frac{1}{3} \left(-1 + \frac{4}{\beta} + \frac{4(\beta - 1)}{(2 - 2\beta + \beta^3)} \right)$$
(14)

En effet, quand le glissement apparaît, pour $R_g < R$, le paramètre β reste constant ainsi que l'épaisseur relative de la zone élongationnelle. La position du rayon de glissement évolue avec la réduction de la hauteur d'échantillon, comme le montrent les équations (12) et (13). Quand le film d'échantillon est très mince, R_g tend vers 0, et l'écoulement est presque totalement glissant avec frottement.

3.3 Effort de compression

L'effort de compression s'exprime à partir du taux de dissipation au sein de l'écoulement, qui intègre les effets de frottement.

$$D_e = -F\dot{h} = \int_V \sigma_{ij}^{(d)} D_{ij} dv - \int_S \tau_p V_s ds \qquad (15)$$

La résolution et la simplification de l'équation (15), en considérant h << R, donne l'équation (16). Cette solution tend respectivement vers la solution parfaitement adhérente [4] si R_g tend vers R, et la solution parfaitement glissante [1] quand $R_g = 0$.

$$F = \frac{2\pi\mu \dot{h}R_g^4 (1+5\beta)}{h^3 (\beta-1)^2 (2+\beta)^2} - \frac{2\pi K R_g^3}{h(\beta+2)} - \frac{4\pi \dot{h}R_g R^3 \mu}{h^3 (\beta-1)^2 (2+\beta)}$$
(16)
$$- \frac{2\pi K R_g^2 \sqrt{3}\beta}{(\beta+2)} - \frac{2\pi R (R-R_g)}{\sqrt{3}} K - \frac{\pi (R-R_g) (4R-R_g) \dot{h}}{2h} \mu$$



Figure 4 : Simulation de l'effort de compression d'un fluide de Bingham en écoulement glissant avec frottement pour différents seuils de frottement, comparé aux solutions parfaitement adhérente et lubrifiée – vitesse de compression = 1 mm/s, R = 0,025 m, K = 100 Pa, μ = 50 Pa.s, 105 < Kp < 400 Pa.

4. Conclusion

Sur la base de résultats expérimentaux de visualisation, nous avons développé une solution analytique de l'effort de compression d'un fluide de Bingham en écoulement partiellement glissant. Cette solution constitue un outil supplémentaire pour évaluer les propriétés rhéologiques de fluides à seuil, solution qui s'inscrit entre les cas limites parfaitement adhérent et parfaitement glissant, comme le montre la figure 4.

5. Références

[1]Engmann J., Servais C., Burbidge A.S., J Non-Newton. Fluid Mech. 132, 1-27 (2005)

[2] Estellé P., Lanos C., Perrot A., Servais C., *Rheol. Acta* 45, 444-448 (2006)

[3] Smyrnaios D.N., Tsamopoulos J.A., *J Non-Newton. Fluid Mech.* 62, 35-54 (2001)

[4] Roussel N., Lanos C., Toutou Z., J Non-Newton. Fluid Mech. 135, 1-7 (2006)

[5] Estellé P., Lanos C., accepté pour publication, Rheol. Acta

[6] Sherwood J.D., Durban D., *J Non-Newton. Fluid Mech.* 62, 35-54 (1996)

[7] Meeten G.H., J Non-Newton. Fluid Mech. 124, 51-60 (2004)

Ségrégation entre sphères lisses et rugueuses dans une boue en écoulement

G. Plantard, H. Saadaoui, P. Snabre et B. Pouligny

Centre de Recherche Paul Pascal, Av A. Schweitzer, 33600 Pessac, FRANCE

Résumé : La ségrégation induite par cisaillement est un effet spectaculaire en physique des suspensions concentrées. Des particules de tailles différentes, initialement mélangées, ont tendance à se séparer dans des géométries simples d'écoulement. En principe, n'importe quelle différence de nature entre particules (tailles, densités) est une cause de ségrégation. Dans cette communication, nous montrons l'effet de ségrégation induit par différence d'états de surface. Nous travaillons sur une boue modèle de particules sphériques lisses (rayon *a*) et quelques particules rugueuses (rayon *a'*), dans un fluide visqueux, cisaillée entre deux disques parallèles. Lorsque les tailles sont les mêmes (a=a'), la séparation est nette entre les deux espèces granulaires, prouvant que l'état de surface est à lui seul un facteur de ségrégation. En comparant les effets de ségrégation par taille ($a \neq a'$) et par état de surface, on montre que les sphères rugueuses ont le même comportement que des sphères lisses de taille supérieure. En conséquence, on prévoit que la ségrégation peut disparaître si les effets de taille et de surface se compensent pour un rapport de taille critique, a'/a < 1. Une explication qualitative de ces effets est présentée, à partir du schéma de collision entre deux particules rugueuses en régime de Stokes.

Mots-clé : Particules, rugosité, cisaillement, ségrégation

1. Introduction

La ségrégation des suspensions granulaires concentrées induite par cisaillement est un phénomène impressionnant. Il est observable dans différentes géométries contenant des particules de tailles différentes (tambour tournant, disque parallèle, couette) [1-3]. La mise en écoulement du mélange granulaire induit la séparation partielle des espèces granulaires. Cette séparation donne lieu à la formation de zones enrichies en espèces de grosses et petites tailles respectivement [3-6]. Une différence de propriétés provoque la ségrégation des espèces. L'article suivant concerne un mélange de particules différant par leur état de surface et leur diamètre.

2. Dispositif expérimental

La cellule de cisaillement transparente est constituée de deux cylindres coaxiaux de diamètres 37 et 40 mm permettant de travailler en plan-plan ou Couette (schéma de principe Figure n°1). Le gap (ou « entrefer ») est ajustable. Les expériences présentées sont toutes réalisées en géométrie plan-plan. En principe, l'échantillon est

cisaillé entre deux disques contrarotatifs parallèles et horizontaux.



Figure n°1 : Schéma de principe de la cellule de cisaillement type couette, plongée dans l'oléarium, équipée du dispositif de nappe laser.

Deux moteurs permettent de contrôler indépendamment les vitesses (Ω_1 et Ω_2) des disques. Le cylindre extérieur est creux et constitue un récipient au fond duquel est disposée la pâte. On installe ensuite le cylindre intérieur, dont le fond vient appuyer sur la pâte. L'observation n'est possible que perpendiculairement aux faces des disques. Les plaques sont rayées avec une lime de manière à créer des rainures de quelques dizaines de microns de profondeur disposées aléatoirement. Dans une expérience standard, le cylindre externe est fixe (stator). La pâte, contenant des traceurs fluorescents, est illuminée par une feuille laser verticale (figure n°1). Pour faciliter l'observation, la cellule totalement transparente est immergée dans une cuve à faces planes parallèles, remplie de fluide adapté en indice (« olearium », figure n°1). Une feuille laser est constituée grâce à un miroir tournant polygonal. Cette nappe, positionnée à distance ajustable de l'axe de rotation du dispositif ($0 \le r \le 20$ mm), coupe verticalement la cellule en formant une tranche à travers le milieu granulaire. Un filtre orange placé devant la caméra permet d'obtenir une image de fluorescence de la répartition des marqueurs dans le plan éclairé. En général et à faible taux de cisaillement moyen (Ω de l'ordre de 1 rad/s), l'écoulement d'une pâte granulaire est « localisé » [4-5] : seule une portion de l'échantillon, près de la plaque supérieure, est cisaillée. La partie restante, au contact de la plaque du bas, ne coule pas, et se comporte apparemment comme un solide.

3. Matériaux

Le matériau de référence est une poudre de particules de PMMA (masse volumique $\rho = 1,18$ g.cm⁻³ et indice de réfraction n=1,49), tamisée pour obtenir des diamètres dans la gamme 20 à 450 µm. Cette poudre est associée à un liant adapté en indice (huile de microscope/hexadécane; $\rho=0.88$ g.cm⁻³, n=1.49 et η =0,025 Pa.s) de manière à constituer une pâte granulaire quasiment transparente. Les mélanges ont été préparés pour des masses de poudre (10 g, sauf spécification) et de liant (8 g) constants. La pâte, une fois dégazée pendant 15 mn, est versée dans la cellule de mesure, et on laisse les particules sédimenter pendant 15 mn. Le rotor du dispositif de cisaillement est ensuite mis en place et on laisse à nouveau la sédimentation se faire pendant 30 mn. Ce protocole permet d'obtenir un état initial du matériau initial reproductible (fraction volumique de solide ≈ 0.6) : le sédiment est compact et homogène. Nous avons développé au laboratoire un procédé permettant d'altérer mécaniquement la surface des grains. Le procédé utilise une assiette close tapissée de papier de verre de différentes granulométries. L'assiette contenant des billes de verre de gros diamètre (5 mm) et un volume donné de particules de PMMA est soumise à des vibrations verticales à haute fréquence. Les oscillations sont appliquées grâce à une tamiseuse (type Restch Fischer Bioblock Scientific) : amplitude 2 mm, accélération 2 g. Le temps de vibration est variable permettant d'obtenir des rugosités contrôlées. Sous cette action mécanique, les billes de verre sont entraînées et percutent les particules de PMMA. Les chocs mécaniques successifs subis par les particules de PMMA altèrent la surface des grains. Les particules de PMMA initialement sphériques et lisses (Figure n°2a) sont érodées et présentent au final une rugosité variable.



Figure $n^{\circ}2$: La photo de gauche montre une particule de PMMA avant le traitement mécanique. La surface est optiquement lisse. La photo de droite montre les altérations de surface pour un temps de traitement de 180 mn. Les observations sont faites avec un microscope optique, en contraste de phase.

4. Résultats

Pour toutes les expériences, la vitesse de cisaillement de la plaque supérieure et le gap sont les suivants : $\Omega = 1$ rad.s⁻¹ et d = 10 mm. La plaque inférieure est immobile. Les photos sur la figure n°3 représentent les états stationnaires après trois heures de cisaillement d'un mélange bidisperse de particules lisses. La minorité de particules tracées est soit plus petite (a' < a) soit plus grande (a' > a) que l'espèce majoritaire (95%). Aucune ségrégation n'est observée lorsque les deux espèces de particules ont le même diamètre, indiquant que la coloration ne modifie pas les états de surface des particules. Lorsque a' << a (Figure n°3a), le phénomène est caractéristique des mélanges bidisperses. Les petites se localisent pour former une moustache [4].



Figure n°3 : Figures de ségrégation observées avec la nappe laser pour un rapport de taille croissant : 0,2 (a), 0,3 (b), 0,4 (c), 0,83 (d), 1,2 (e) et 1,47 (f). La vitesse de cisaillement est de 1,05 rad.s⁻¹. Le mélange est constitué de 95 % de particules lisses de diamètre moyen 225 \pm 25 µm et de 5 % de particules lisses fluorescentes de taille modulable selon le rapport de taille imposé.

Cette moustache informe sur la répartition des particules et sur l'écoulement de la pâte : pour Ω modéré, le cisaillement est insuffisant pour re-suspendre l'ensemble de la suspensions concentrées. Le cisaillement est maximal contre la plaque supérieure et décroît continûment jusqu'au niveau de la moustache. La région, appelée sédiment, sous la moustache n'est pas cisaillée. Cette structure diphasique, pour Ω constant, semble indépendante de la composition de la pâte. Nous constatons sur la figure n°3, que la localisation de la moustache ne dépend pas du rapport de taille. Dans la zone en écoulement, les petites particules (a' < a)ségrégent vers les zones faiblement cisaillées (figure n° 3a-c). Tandis que les grosses particules présentent un comportement opposé en s'accumulant dans la zone de fort cisaillement (figure n° 3e, f) : une vision 3D de la cellule montre que les grosses particules forment une couronne au contact de la plaque supérieure à une distance fixe de l'axe de rotation. Nous constatons que lorsque a' est faiblement inférieur à a (figure n°3d), la moustache est diffuse, indiquant que la ségrégation est partielle. Lorsque a' = a, aucune ségrégation n'a lieu. La frontière entre écoulement et sédiment est marquée par une zone lumineuse liée à l'accumulation des petites particules colorées, et par une zone noire complètement vidée de grosses particules (figure n°3). Les particules fluorescentes sont observables dans le sédiment. Les images sont floues dans la zone cisaillée du fait de la mobilité des particules. Des expériences identiques ont été menées pour mélanges constitués de particules rugueuses.



Figure n°4 : Figure de ségrégation observée avec la nappe laser pour un mélange de particules de même taille se différenciant par leur état de surface. La vitesse de cisaillement est de 1,05 rad.s⁻¹. Le mélange est constitué de 95 % de particules lisses de diamètre moyen 225 \pm 25 μ m et de 5 % de particules rugueuses fluorescentes traitées pendant 120 heures.

Les mélanges sur les figures n°4 sont constitués d'une majorité de particules lisses (95%) et de particules rugueuses (5%). Les particules rugueuses ont été traitées pendant 120 heures, puis tamisées pour obtenir un diamètre moyen identique aux particules lisses soit $2a = 2a' = 225 \mu m$. Nous constatons que les particules rugueuses se séparent des particules lisses et se localisent en formant un anneau caractéristique dans la zone de fort cisaillement. Cette expérience révèle que les particules rugueuses dans une suspension monodisperse concentrée se comportent comme des petites particules lisses dans une suspension bidisperse. Nous pensons, en nous appuyant sur ces constatations, qu'il est possible d'annuler la ségrégation d'un mélange de particules rugueuses plus petites que les particules lisses (a' < a), pour un rapport de taille critique. Cette intuition est validée par nos expériences comme cela est illustré par la figure n°5. En variant le rapport de taille a'/a varie entre 0.1 et 1.7, les séquences observées sont proches de celles obtenues sur la figure n°3. La ségrégation disparaît pour un rapport de taille critique de $a'/a \approx 0.83$ et une rugosité moyenne de 0,7 µm. Sur la figure n°4d, le mélange sous cisaillement reste homogène.



Figure n°5 : Figures de ségrégation observées avec la nappe laser pour un rapport de taille croissant : 0,1 (a), 0,3 (b), 0,4 (c), 0,83 (d), 1,2 (e) et 1,7 (f). La vitesse de cisaillement est de 1,05 rad.s⁻¹. Le mélange est constitué de 95 % de particules lisses de diamètre moyen 225 \pm 25 µm et de 5 % de particules rugueuses fluorescentes de taille modulable selon le rapport de taille imposé.

5. Discussion

Différents arguments peuvent être invoquer pour expliquer ce comportement, par exemple, la percolation des petites particules à travers le réseau de grosses particules, ou bien l'auto organisation en une structure minimisant la dissipation d'énergie en supposant que les rugueuses limitent la viscosité macroscopique de la suspension [7, 9]. Nous allons porter notre attention sur le fait que les particules rugueuses se comportent comme des particules lisses de diamètre plus important. Le raisonnement est basé sur le principe d'interaction binaire de deux corps dans le régime de stockes et sur la diffusion induite par le cisaillement [10]. Le cas de sphères rugueuses a été étudié pour des situations simples d'interaction entre deux sphères [8, 9, 11] ou de déplacement d'une sphère sur un plan incliné [12, 13]. Une conséquence des équations de Stockes est la réversibilité et la symétrie des trajectoires de deux sphères lisses en collision. La rugosité des particules brisent cette symétrie [9, 11] en générant un écart à la trajectoire idéale après la collision. Cet écart est noté Δy (figure n°6), idéalement nul pour deux sphères lisses, devient >0 pour des particules rugueuses. Δy a été mesuré et calculé [8, 11] dans le cas de sphères avant la même rugosité et la même taille (figure n°6c). Dans une suspension concentrée cisaillée, une particule subit de multiples collisions pour lesquelles chaque écart peut-être vue comme un déplacement aléatoire. Il en résulte la diffusion des particules, dépendant de a, ε induite par le taux de cisaillement [11]. Les séquences de la figure n°6 sont une généralisation de la théorie proposée : elles proposent l'illustration des effets différant par leur taille $(a \neq a', a \neq a'')$ et par leur rugosité $(\varepsilon a \neq \varepsilon' a')$. Les pointillés représentent rugosité la résiduelle (nanométrique) des particules de PMMA optiquement lisses. Les tirets représentent la rugosité micrométrique des particules modifiées. Nous pensons intuitivement que Δv et le coefficient de diffusion doivent augmenter en fonction des paramètres : a, a', ε , ε' . La séquence de la figure n°6a-b correspond à une ségrégation intense observées expérimentalement induisant une accumulation

des particules minoritaires $(a', \varepsilon \text{ ou } a, \varepsilon')$ dans les zones de fort cisaillement. La deuxième séquence observée sur la figure n°6c-d ne génère pas de ségrégation du fait que les particules sont identiques ou que la suspension soit composée de particules rugueuses plus petites que les particules lisses.



Figure n°6 : Collisions entre deux sphères dans le régime de stockes dans une suspension sous écoulement. A taux de rugosité donné case la symétrie des trajectoires des particules en collision induisant des écarts Δy ; a) a' > a, $\varepsilon' = \varepsilon$; b) a' = a, $\varepsilon' > \varepsilon$; c) a' = a, $\varepsilon' = \varepsilon$; d) a'' < a, $\varepsilon'' > \varepsilon$.

En résumé, les écarts aux trajectoires idéales des figures n°6a-b sont statistiquement identiques impliquant que les coefficient de diffusion associés aux particules de type (a',ε) ou (a,ε') dispersées dans une suspension de particules de type (a,ε) sont les mêmes : $D(a', \varepsilon/a, \varepsilon) = D(a, \varepsilon'/a, \varepsilon)$. Pour une rugosité donnée, la similarité des écarts à la trajectoire idéale n'est obtenue que pour un seul rapport de taille, a'/a > 1, comme cela est symboliquement représenté sur la figure n°6a. Le même raisonnement est appliqué aux séquences des figures $n^{\circ}6c-d$: $D(a'', \varepsilon'/a, \varepsilon) = D(a, \varepsilon/a, \varepsilon)$. Nous supposons que la ségrégation est annulée lorsque ces égalités sont satisfaites, ce qui est le cas des valeurs critiques a''/apour laquelle nous observons un mélange homogène (figure n°5d). Cette analyse sur les corrélations entre les interactions entre particules et la ségrégation reste intuitive. Plusieurs tentatives d'explications basées sur la généralisation du modèle de Phillips et col [14-16] ont été proposées. La ségrégation peut-être due aux migrations différentielles des espèces causées par les différences dans les flux de diffusions induits par le cisaillement. Dans le cadre de ce raisonnement, les particules minoritaires diffusant dans le sens du flux de la majorité des particules, ne tendent pas à ségréger comme nous pouvons le constater sur la figure n°5d.

A notre connaissance, la solution aux collisions décrites sur la figure n°6 n'a pas été démontrée. Nous

proposons une description qualitative expliquant les phénomènes observés. La théorie de la référence [11] peut-être probablement étendue aux différentes configurations proposées (particules de tailles et de rugosités variables).

6. Bibliographie

[1] K.M. Hill., A. Caprihan. and J. Kakalios, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 50.

[2] Jain N., Khakhar D. V., Lueptow R. M. and Ottino J. M., Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 3771.

[3] Khosropur R., Zirinsky J., Pak H. K. and Behringer R. P., Phys. Rev. E **56** (1997) 4467.

[4] Barentin C., Azanza E. and Pouligny B., Europhys. Lett. 66 (2004) 139.

[5] Lenoble M., Barentin C., Pouligny B. and Sabre P., in *Proceedings of the 5th International Conference on Micromechanics of Granular Media*, edited by GARCIA-ROJO R., HERRMANN H. J. and McNAMARA S. (Balkema, Leiden) 2005, pp. 621-624.

[6] Husband D. M., Mondy L. A., Ganani E. and Graham A. L., Rheol. Acta **33** (1994) 185.

[7] Ciamarra M. P., De Vizia M. D., Fierro A., Tarzia M., Coniglio A. and Nicodemi M., Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 058001.

[8] Arp P. A. and Mason S. G., J. Colloid Interface Sci. 61 (1977) 44.

[9] Wilson H. J. and Davis R. H., J. Fluid Mech. 421 (2000) 339.

[10] Leighton D. T. and Acrivos A., J. Fluid Mech. **181** (1987) 415.

[11] Da Cunha F. R. and Hinch E. J., J. Fluid Mech. **309** (1996) 211.

[12] Davis R. H., Zhao Y., Galvin K. P. and Wilson H. J., Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 361 (2003) 871.

[13] Smart J. R., Beimfohr S. and Leighton D. T., Phys. Fluids 5 (1993) 13.

[14] Phillips R. J., Armstrong R. C., Brown R. A., Graham A. L. and Abbott J. R., Phys. Fluids A **4** (1992) 30.

[15] Shauly A., Wachs A. and Nir A., J. Rheol. 42 (1998) 1329.
[16] Pesche R., *Thèse de doctorat*, Université de Sophia-Antipolis (1998); MERI D., *Thèse de doctorat*, Université de Sophia-Antipolis (2001).

Structuration de suspensions monodisperses en milieu rhéofluidifiant

L. Rambeaud, L. Talini et C. Allain

Laboratoire FAST – Bât. 502 – Campus Universitaire – 91405 Orsay Cedex

Résumé : Nous avons étudié la sédimentation de particules non browniennes dans une solution polymère. Les particules sont sphériques et monodisperses et le fluide fortement rhéofluidifiant et peu élastique. La structuration observée est couplée à une organisation de l'écoulement que nous avons caractérisée par PIV (Particle Image Velocimetry). Nous suggérons que cette structuration est une conséquence de l'agrégation des particules qui résulte en une instabilité gravitationnelle.

Mots-clé : Suspension, sédimentation, rhéofluidification.

1. Introduction

Dans un fluide newtonien, la sédimentation d'une suspension monodisperse est caractérisée par l'apparition d'un front net séparant la suspension du fluide clair ; au dessous de ce front, la suspension reste homogène à grande échelle. Lorsque le fluide suspendant est rhéofluidifiant, l'interface est diffuse et de fortes hétérogénéités de concentration apparaissent [1-3]. Ces hétérogénéités se présentent sous la forme de colonnes verticales plus concentrées en particules (figure 1).



Figure 1 : Structures verticales apparaissant lors de la sédimentation de particules monodisperses dans un milieu rhéofluidifiant. Le système expérimental correspond à celui décrit dans la partie 2 et la cellule (largeur 12 cm) est éclairée par une source de lumière blanche située à l'arrière. Les zones sombres correspondent donc à des zones plus concentrées en particules.

La formation de ces structures entraîne une cinétique de sédimentation qui diffère fortement de celle observée en milieu newtonien. Nous avons en particulier montré dans une précédente étude que l'augmentation de la fraction volumique en particules conduit à une augmentation de l'efficacité de la sédimentation [3]. Ce résultat, qui est opposé à celui en milieu newtonien, pour lequel la vitesse du front diminue quand la fraction volumique en particules augmente, est une conséquence de l'organisation de l'écoulement qui accompagne la structuration de la suspension [4].

Nous présentons ici une étude des structures formées pendant la sédimentation de particules nonbrowniennes dans une solution polymère rhéofluidifiante. Des mesures de concentration de particules et de champs de vitesses ont été effectuées afin de caractériser la répartition spatiale et l'évolution temporelle de ces structures, ainsi que l'écoulement qui leur est associé.

2. Système expérimental

2.1 Fluide et particules

Le fluide suspendant est une solution de Xanthane (concentration 2500 ppm) dans de l'eau déionisée dans laquelle ont été ajoutés du chlorure de sodium (10 g/l) et de l'azoture de sodium (0,2 g/l). Le Xanthane est un polymère semi rigide ce qui confère à ces solutions un fort caractère rhéofluidifiant et de faibles différences de contraintes normales [5].

La figure 2 montre les variations de la viscosité du fluide en fonction du taux de cisaillement, mesurées avec un rhéomètre à déformation imposée (Low Shear, Contraves). Pour un taux de cisaillement supérieur à la valeur seuil $\dot{\gamma}_0 \approx 0.05 \text{ s}^{-1}$, la décroissance de la viscosité avec le taux de cisaillement est décrite par une loi de puissance :

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \tag{1}$$

avec $m = 0,44 \pm 0,01$ S.I. et $n = 0,41\pm 0,01$.

Les particules sont en céramique (Zirblast, SEPR) et sphériques de rayon a = 47,5±2,5 μ m. Les particules sont plus denses que le fluide et leur différence de masse volumique avec le fluide est $\Delta \rho = 2,76$ g/cm³.

Trois fractions volumiques en particules ont été étudiées : 0,2%, 1% et 2%.



Figure 2 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement de la solution de xanthane à une température de 20°C.

2.2 Dispositif expérimental et mesures

La cellule de sédimentation a une section rectangulaire de dimensions 12cm x 1,2cm. La suspension est fortement agitée avec un agitateur magnétique afin d'obtenir un état initial homogène et reproductible. Une fois versée dans la cellule, la hauteur de la suspension est de 24 cm. La cellule est éclairée par un plan laser vertical de hauteur 4 cm qui est parallèle à la petite face (plan Oyz) de la cellule et situé à une distance de 1cm de la paroi intérieure (figure 3).



Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental. La cellule est placée sur un support de hauteur réglable et est éclairée par un plan laser vertical parallèle à sa petite face.

L'épaisseur du plan est de 0,5 mm. Les visualisations se font grâce à une camera CCD dont l'axe optique est perpendiculaire à la petite face de la cellule. La cellule est posée sur un support de hauteur réglable. Des expériences successives ont été faites en faisant varier la hauteur du support afin de caractériser la sédimentation sur toute la hauteur de la suspension.

Les images obtenues ont été dépouillées d'une part en faisant des mesures d'intensité avec un logiciel de traitement d'images (Image Pro +, BFI Optilas) et d'autre part à l'aide d'un logiciel de Particle Image Velocimetry (Davis, LaVision) permettant d'obtenir le déplacement des particules entres deux images successives.

3. Structuration de la suspension

3.1 Variation temporelle de la concentration en particules

La figure 4 montre les variations de l'intensité lumineuse en fonction de la largeur de la cellule à différents instants de la sédimentation et pour une fraction volumique en particules de 0,2%.

L'intensité lumineuse est moyennée sur une hauteur de 4 cm dont le centre se trouve à 3 cm du fond de la cellule. Bien que la relation entre intensité lumineuse et concentration en particules n'ait pas été déterminée quantitativement, ces mesures d'intensité permettent d'estimer la variation de la concentration en particules de façon qualitative.



Figure 4 : Intensité lumineuse (unité arbitraire) en fonction la largeur dans la cellule à t = 630s (losanges), t=2500s (cercles gris) et t=3600s (triangles noirs).

Les particules sont initialement réparties de façon homogène dans toute la zone de visualisation puis des fluctuations de concentration apparaissent autour de t = 2500 s. Ces fluctuations traduisent la formation d'agrégats de particules. Finalement, une zone très concentrée en particules apparaît vers t = 3600 s. Le pic d'intensité correspondant à la colonne se trouve en y = 8mm.

3.2 Répartition des colonnes

La distribution spatiale des colonnes dans une cellule donnée dépend de la fraction volumique en particules. Pour $\Phi=0,2\%$, les colonnes sont toutes comprises dans un plan parallèle aux grandes faces de la cellule, en accord avec des résultats

expérimentaux précédents [4]. Dans le cas des fractions volumique plus élevées (Φ =1 et 2%), les colonnes se répartissent dans deux plans parallèles à la grande face de la cellule (figure 5).



Figure 5: Visualisation d'une colonne dans le plan laser. Les particules apparaissent en blanc et la largeur de la cellule est de 1,2 cm. Pour $\Phi=0,2\%$ (a), toutes les colonnes sont comprises dans un plan parallèle aux grandes faces de la cellule (approximativement le plan médian) alors que pour $\Phi=1\%$ (b) et $\Phi=2\%$ les colonnes se répartissent dans deux plans parallèles au plan médian de la cellule comme schématisé sur la figure.

La distance caractéristique entre les colonnes est dans tous les cas de l'ordre de 5 mm. Cette distance est supérieure d'un ordre de grandeur à la distance caractéristique sur laquelle le fluide relaxe les varie comme V_p/γ₀ où contraintes qui $V_p=7\pm l\,\mu m/s$ est la vitesse d'une particule isolée. Cette longueur caractéristique n'est donc pas déterminée uniquement par les propriétés rhéologiques du fluide suspendant.

3.3 Champs de vitesse

Afin de caractériser l'organisation de l'écoulement associé à la structuration, nous avons mesuré par une technique de PIV les champs de vitesse associés aux déplacements des particules. La figure 6 montre les variations de la vitesse verticale des particules dans la largeur de la cellule à différents instants, obtenues dans les mêmes conditions que les résultats de la figure 4.



Figure 6: Variations de la vitesse verticale (adimensionnée par la vitesse d'une particule isolée) dans la largeur de la cellule. Les différents symboles correspondent aux mêmes temps que ceux de la figure 4. Une vitesse positive correspond à un mouvement vers le bas.

Avant la formation de la colonne, la vitesse des particules reste proche de celle d'une particule isolée. Autour de 2500s, la formation des agrégats est associée à une augmentation de la distribution des vitesses, avec des zones où les particules descendent (vitesses verticales positives) et d'autres où elles remontent. Lorsque la colonne est formée, elle correspond à une zone de vitesse vers le bas très élevée (jusqu'à 15 fois la vitesse d'une particule isolée) et son apparition est couplée à la naissance d'une zone importante où les particules remontent. La concentration des particules dans les colonnes permet donc une organisation de l'écoulement et en particulier la localisation du contre-écoulement (ou « backflow ») dans des zones peu concentrées en particules.

La zone de vitesses élevée vers le bas est d'autre part plus large que la zone de concentration élevée (figures 4 et 6). Ce résultat montre qu'une quantité importante de fluide est entraînée par les particules sédimentant dans la colonne. Nous suggérons que la formation des colonnes résulte d'une instabilité gravitationnelle provoquée par l'entraînement de fluide clair vers le bas de la cellule.

3.4 Variations avec la hauteur dans la cellule

L'organisation de l'écoulement se traduisant par l'apparition de zones de vitesses élevées vers le bas jouxtant des zones de vitesse vers le haut, une mesure en est donnée par la valeur maximale du taux de cisaillement $\partial V_z/\partial y$ dans la largeur de la colonne. Les variations de cette valeur en fonction du temps, et à différentes hauteurs dans la cellule, sont représentées sur la figure 7.



Figure 7: Variation de la valeur maximale du taux de cisaillement dans la largeur de la cellule en fonction du temps à différentes hauteurs dans la cellule. Les valeurs sont moyennées sur une hauteur de 4 cm dans des zones centrées à 3cm (pointillés noirs), 9 cm (trait gris) et 15cm (trait noir) du fond de la cellule.

A toutes les hauteurs, le taux de cisaillement maximal commence par croître, puis atteint un maximum avant de décroître. La croissance du taux de cisaillement est bien sûr liée à l'organisation de l'écoulement, les zones concentrées en particules apparaissant vers t = 1800 s et t = 3500 s respectivement dans les zones centrées à 9 et 3 cm du fond. La décroissance du taux de cisaillement est elle une conséquence de la diminution du nombre de particules qui entraîne une diminution des vitesses dans la colonne et dans les zones de backflow. La figure 7 montre que l'écoulement s'organise d'abord dans le haut de la cellule. Ces évolutions montrent également qu'aucun état stationnaire n'est atteint pendant la sédimentation.

4. Conclusion

Nous avons montré dans cette étude que la sédimentation d'une suspension de particules milieu monodisperses en rhéofluidifiant se caractérise par la formation de zones riches en particules couplées à une organisation de l'écoulement. Cette organisation permet aux particules de sédimenter avec des vitesses très grandes (plus de dix fois la vitesse d'une particule isolée) en confinant le contre-écoulement du fluide dans les zones peu concentrées en particules. Ce résultat explique en particulier le fait que la sédimentation soit plus efficace lorsque la fraction volumique en particules de la suspension augmente. La taille caractéristique des structures observées ne peut pas être reliée directement aux propriétés rhéologiques du fluide et nous suggérons que la formation de ces structures résulte d'une instabilité gravitationnelle. Des premières mesures ont permis

de caractériser l'organisation de l'écoulement à des hauteurs différentes dans la cellule. Des expériences complémentaires sont en cours afin de déterminer précisément le mécanisme de formation des structures observées.

[1] Allen, E. et Uhlherr, P.H.T. Nonhomogeneous Sedimentation in Viscoelastic Fluids. *J. Rheol.*, 33, 627 (1989).

[2] Bobroff, S. et Phillips, R.J. Nuclear Magnetic Resonance Imaging Investigation of Sedimentation of Concentrated Suspensions in Non-Newtonian Fluids. *J. Rheol.*, 42, 1419 (1998).

[3] Daugan, S. Talini, L. Herzhaft, B. Peysson, Y. et Allain, C. Sedimentation of suspensions in shear-thinning fluids. *Oil & Gas Science and Technology Rev. de l'Insitut Français du Pétrole*, 59, 71 (2004).

[4] Mora, S. Talini, L. et Allain, C. Structuring sedimentation in a shear-thinning fluid. *Phys. Rev. Lett.*, 95, 088103 (2005).

[5] Zirnsak, M.A. Boger, D.V. et Tirtaatmadja, V. Steady shear and dynamic rheological properties of xanthan gum solutions in viscous solvents. *J. Rheol.*, 43, 627 (1999).

Ecoulement lent d'un fluide viscoplastique autour d'un cylindre

A. Magnin, L. Jossic et G. Rousseau

Laboratoire de Rhéologie (UMR 5520, CNRS/INPG/'UJF-Grenoble I) BP 53, F38041 Grenoble cedex 9

Résumé : On considère l'écoulement rampant d'un fluide à seuil autour d'un cylindre en milieu infini. Plusieurs rugosités ont été considérées afin de mettre en évidence l'influence du glissement et de l'adhérence à l'interface fluidecylindre. Les influences des conditions à l'interface cylindre-fluide, et du nombre d'Oldroyd, (rapport des effets plastiques aux effets visqueux) sur le coefficient de traînée sont mises en évidence. La détermination des champs de vitesse par PIV permet de comprendre le comportement local du fluide en fonction de la présence ou non de glissement à la paroi du cylindre.

Mots-clé : Cylindre, viscoplasticité, traînée, champ des vitesses.

1. Introduction

Les fluides viscoplastiques sont couramment utilisés dans de très nombreuses applications industrielles. Néanmoins, les données de la littérature sur la mécanique des fluides viscoplastiques, et en particulier pour les écoulements autour d'obstacles, sont encore incomplètes.

La sphère, géométrie de base, est la forme qui a été la plus étudiée mais des désaccords subsistent entre les auteurs [1]. Pour les géométries plus complexes, les données sont peu nombreuses. Les premiers résultats expérimentaux [2] souffrent d'incertitudes importantes quant aux propriétés rhéométriques des fluides utilisés. Jossic et Magnin [3] proposent une nouvelle approche mettant en œuvre des fluides modèles viscoplastiques finement caractérisés et des écoulement à très faibles vitesses imposées. Concernant le cylindre, les données sont encore assez parcellaires. Aucune solution analytique précise à ce problème, n'a encore été donnée.

Des principes énergétiques ont été utilisés [4] dans le cas de l'écoulement rampant d'un fluide de Bingham autour d'un cylindre infini. Les effets inertiels sont négligés et le milieu est considéré comme infini. La vitesse à la paroi est nulle et la vitesse loin du cylindre devient uniforme. Il vient un coefficient de traînée viscoplastique $Cd^* \approx 10.3$. Des solutions numériques, prenant en compte les effets de bord, de glissement et d'adhérence ont été proposées [5, 6]. Deglo de Besses [7] a considéré le cas du milieu infini. Ces études proposent des valeurs de coefficients de traînée et prédisent la forme et la taille des zones cisaillées entourant le cylindre. Le glissement à la paroi est caractéristique des écoulements des fluides viscoplastiques [8] et doit être considéré dans les écoulements complexes. Cet aspect fondamental n'a été pris en considération que par Jossic et Magnin [3] qui en ont montré l'importance sur la force de traînée.

On se propose de mesurer le coefficient de traînée viscoplastique et de déterminer expérimentalement la forme et l'étendue des zones rigides et cisaillées en se basant sur l'approche expérimentale de Jossic et Magnin [3]. L'influence du glissement à la paroi sera évaluée avec des cylindres de différentes rugosités. Des gels modèles viscoplastiques, finement caractérisés, ont été choisis. Les vitesses de déplacement très faibles permettent d'explorer des conditions où les effets plastiques sont prépondérants. Les champs d'écoulement autour des cylindres ont été visualisés par la méthode de PIV. Les résultats sont comparés aux résultats théoriques et numériques de la littérature.

2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé, a déjà été présenté dans la référence [3]. Le cylindre est plongé dans le fluide modèle viscoplastique. Il est à une distance suffisante des parois et de la surface libre pour éviter les effets de bords. Il est fixé à une balance, précise à 0.1 g, qui enregistre la masse puis qui est convertie en force de traînée lorsque le réservoir se déplace à vitesse imposée constante.

Les images obtenues par PIV ont une zone réelle de 15 à 25 mm de longueur. Les vecteurs vitesses obtenus sont adimentionnalisés par la vitesse de déplacement du réservoir, c'est-à-dire la vitesse du fluide loin du cylindre.

Afin de pouvoir étudier le glissement à la surface des cylindres, deux séries de cylindres ont été fabriquées : l'une avec une rugosité de l'ordre de 0.1 μ m, obtenue par polissage, et l'autre avec une rugosité comprise entre 10 et 100 μ m, obtenue par moletage. Les deux séries sont composées de deux cylindres avec des élancements, *L/d*, différents : pour un diamètre de 5 mm, la longueur vaut 25 ou 200, soit des élancements de 5 ou 40.

3. Matériaux et rhéométrie

Le fluide viscoplastique modèle utilisé est un gel Carbopol 940 fabriqué par BF Goodrich, [9]. C'est un fluide transparent non-thixotrope avec des propriétés stables dans le temps. Le seuil d'écoulement est ajustable en fonction de la concentration et du pH. Deux échantillons ont été utilisés. La caractérisation rhéométrique a été faite à l'aide d'un rhéomètre Weissenberg de Carrimed avec une configuration cône-plan. La rhéométrie des gels Carbopol est sujette au glissement à la paroi [10, 11]. Des essais ont donc été menés avec des outils lisses (rugosité d'environ 0.1 μ m) et rugueux (rugosité d'environ 100 μ m).

La contrainte de cisaillement varie très peu pour les taux de cisaillement compris centre 10^{-5} s⁻¹ et 10^{-2} s⁻¹. Les mesures effectuées avec le plan lisse montrent que le glissement induit des contraintes de cisaillement plus faibles que lorsqu'il y a adhérence à la paroi. Dans le cas du glissement, la déformation est complètement ou en partie localisée dans une couche très fine près de la paroi [11]. Au delà de 10^{-2} s⁻¹, les niveaux de contraintes obtenus avec des outils lisses et rugueux se rapprochent, les effets visqueux deviennent prépondérants par rapport aux effets du seuil [11].

L'explication physique du glissement repose sur la structure micronique du gel Carbopol. L'ordre de grandeur caractéristique des micro-gels qui forment le Carbopol est le micron [9, 12]. Le glissement apparaît donc lorsque l'ordre de grandeur des rugosités des parois est inférieur au micron.

Le comportement sous écoulement du gel viscoplastique est modélisé par le modèle d'Herschel-Bulkley :

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_o + K\dot{\gamma}^n & si \quad \sigma > \sigma_o \\ \dot{\gamma} = 0 & si \quad \sigma \le \sigma_o \end{cases}$$
(1)

avec σ_0 la contrainte seuil, *K* la consistance, *n* l'indice d'écoulement et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement.

	$ au_0$ (Pa)	n (-)	$K(\operatorname{Pa.s}^n)$	G'(Pa)
Gel 1	16.3	0.34	8.8	250
Gel 2	47.7	0.34	24.3	100

Tableau 1 : Propriétés rhéométriques des deux gels de carbopole.

Des mesures en mode dynamique montrent un comportement élastique en dessous du seuil avec un module élastique G', et des déformations élastiques critiques de l'ordre de 0,035. Le gel Carbopol n'est donc pas viscoplastique mais élastoviscoplastique. Les propriétés rhéologiques des deux gels utilisés sont présentées dans le tableau 1.

4. Simulation numérique

La modélisation numérique a été faite à l'aide du logiciel Polyflow grâce à une méthode aux éléments finis. Le cylindre infini se déplace à très faible vitesse dans un fluide viscoplastique de Herschel-Bulkley, avec un critère de Von Mises. En l'absence d'effets inertiels, l'écoulement est symétrique. La géométrie utilisée est donc réduite à un quart du cylindre. Le maillage est affiné au niveau du pourtour du cylindre afin de bien comprendre l'influence du glissement dans cette zone. Les cas de l'adhérence et du glissement total à la paroi ont été envisagés.

5. Coefficient de traînée plastique

Lorsque les effets de la plasticité sont prédominants, le coefficient de traînée est défini par le rapport de la force de traînée et du produit de la contrainte seuil au maître couple.

$$Cd^* = F_d / A\sigma_o \tag{2}$$

Ce coefficient de traînée dépend du nombre d'Oldroyd [13], rapport des effets plastiques aux effets visqueux :

$$Od = \sigma_o / K \left(\frac{V}{d}\right)^n \tag{3}$$

Le nombre de Reynolds, rapport des effets d'inertie aux effets visqueux s'écrit :

$$Re = \rho V^{2-n} d^n / K \tag{4}$$

Dans cette étude, les nombres de Reynolds tendent vers zéro et les nombres d'Oldroyd sont grands.

La figure 1 représente l'évolution de Cd^* en fonction de Od et met en avant plusieurs phénomènes. Pour les grands Od, Cd^* devient constant : la force de traînée devient indépendante de la vitesse.

Nous avons comparé les cylindres d'élancements différents. Pour le gel 2, l'écart sur les forces linéiques des deux rapports est faible, de 1 à 6 % environ pour les cylindres rugueux. Avec une surface lisse, l'écart est compris entre 2 et 10 %. Ces résultats confirment ceux de Jossic et Magnin [3] qui considèrent que le cylindre peut être considéré comme infini à partir de L/d=5. Par la suite nous

avons choisi d'effectuer nos mesures avec les cylindres dont le rapport est 40.



Figure 1 : Cd^* en fonction de Od.

L'analyse rhéométrique du gel Carbopol a montré un écart important entre les niveaux de contraintes mesurés avec des outils lisses et rugueux. De même, pour les grands Od, les mesures montrent un écart important entre les coefficients de traînée des cylindres lisses et rugueux : 26% avec le gel 1 et 23% avec le gel 2. L'écart diminue lorsque la vitesse augmente.

La comparaison des résultats expérimentaux à ceux de la simulation numérique font apparaître des ordres de grandeur comparables mais avec une surestimation des résultats numériques : 34% pour le cas avec adhérence et 20% pour le cas avec glissement. L'élasticité du fluide n'est pas prise en compte dans la modélisation numérique et explique en partie les écarts ci-dessus.

La prédiction de Cd^* pour Od infini obtenu par les lignes de glissement est en accord au niveau de Cd^* du cas avec adhérence.

6. Champ des vitesses

L'étude par PIV du champ des vitesses a été faite pour des *Od* compris entre 6 et 20 en se plaçant dans le repère lié au réservoir. L'angle utilisé comme référence pour les champs de vitesses est compté à partir du centre du cylindre et d'un axe vertical.

6.1 Surface rugueuse

A l'amont du cylindre rugueux, la figure 2 montre que les vecteurs vitesses partent de manière quasi parallèle au sens de déplacement du cylindre. La vitesse décroît alors progressivement lorsque l'on s'éloigne du cylindre. Cela est valable pour le dessus du cylindre mais à partir d'un angle de 30° environ, les vecteurs vitesses décroissent rapidement et leur direction change également très vite pour contourner le cylindre. La PIV ne permet pas cependant de déterminer tous les vecteurs aux parois du cylindre. A l'aval, le même phénomène se produit dans le sens inverse mais dans un espace beaucoup plus réduit. L'accélération est donc plus forte et directement au dessous du cylindre, la vitesse nulle à l'infini est très vite atteinte. Une dissymétrie existe donc entre l'écoulement amont et l'écoulement aval. L'élasticité du gel peut être une des raisons de ce phénomène. Elle engendrerait un comportement différent sous sollicitation de compression à l'amont et sous sollicitation de traction à l'aval.



Figure 2 : Champ de vitesse PIV autour d'un cylindre rugueux. *Od*=17.

6.2 Surface lisse

A l'amont, la figure 3 montre que les vecteurs vitesses sont presque perpendiculaires à la surface. La vitesse décroît beaucoup plus rapidement que dans le cas rugueux. On retrouve une dissymétrie entre l'écoulement amont et l'écoulement aval. Par contre, le phénomène d'accélération est plus marqué à l'aval par rapport au cas rugueux.



Figure 3 : Champ de vitesse PIV autour d'un cylindre lisse. *Od*=17.

La vitesse atteint plus rapidement une valeur nulle à l'infini. Les vitesses proches des parois sont plus grandes pour les cylindres lisses que pour les cylindres rugueux.

6.3. Résultats numériques

Les vecteurs vitesses calculés par résolution numérique dans le cas d'un cylindre rugueux, figure 4, ont pratiquement la même direction et la même intensité ceux obtenus par PIV. La vitesse adimentionnelle du fluide à la paroi est celle du cylindre. L'inertie étant nulle, la simulation numérique ne fait pas apparaître de dissymétrie amont/aval.

Une modélisation prenant en compte le caractère élastique du gel Carbopol et des conditions de frottement aux parois plus fidèles, permettrait peut être de mettre en évidence la dissymétrie observée expérimentalement.



Figure 4 : Calcul numérique du champ des vitesses avec conditions d'adhérence et de glissement total dans le demi-plan supérieur. *Od*=10.

7. Conclusion

Les mesures de traînée montrent l'importance des conditions de frottement aux parois puisque dans le cas rugueux (adhérence supposée), les valeurs sont plus fortes d'environ 33% par rapport au cas lisse (glissement).

L'écoulement autour d'un cylindre peut être considéré comme bidimensionnel pour de grands nombres d'Oldroyd, à partir d'un élancement de 5.

La visualisation du champ d'écoulement par la PIV a permis de confirmer l'influence des conditions aux parois et notamment la présence de glissement à la paroi pour les cylindres lisses. Une dissymétrie de l'écoulement a été mise en évidence autour du cylindre alors que les écoulements sont à très faible inertie dans le cas des surfaces lisses et rugueuses. En effet, le fluide ralentit progressivement jusqu'au niveau du cylindre à l'amont et il retrouve très rapidement une vitesse nulle à partir du cylindre à l'aval.

La modélisation numérique d'un fluide de Bingham viscoplastique avec un critère de Von Mises montre également des différences entre les cas lisses et rugueux mais le champ de vitesse reste symétrique.

Il faut poursuivre les travaux sur les lois de frottements et les prendre en compte dans les modélisations ainsi que l'élastoviscoplasticité.

8. Références

[1] Deglo de Besses B., Magnin A., Jay P., "Sphere drag in viscoplastic fluids." *AIChE J.*, 50 (10), (2004).

[2] Boardman G., Whitmore R. L., "Yield stress exerted on a body immersed in a Bingham fluid." *Nature*, 187, p 50, July (1960).

[3] Jossic L., Magnin A., "Drag and stability of objects in a yield stress fluid", *AIChE J.*, 47 (12), 2666-2672, (2001).

[4] Yoshioka N. and Adachi K., "On creeping flow of a viscoplastic fluid past a circular cylinder.", *Chem. Eng. Sci.*, 28, pp 215-226, (1973).

[5] Zisis T., Mitsoulis E., "Viscoplastic flow around a cylinder kept between parallel plates", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 105 (1), pp. 1-20, (2002)

[6] Mitsoulis E., "On creeping drag flow of a viscoplastic fluid past a circular cylinder : wall effects", *Chemical Engineering Science*, 59, pp. 789-800, (2004)

[7] Deglo De Besses B., Magnin A., Jay P., "Viscoplastic flow around a cylinder in an infinite medium." *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 115 (1), (2003)

[8] Barnes H. A., "A Review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers : its cause, character and cure." *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 56, pp 221-251, (1995).

[9] B. F. Goodrich Literature, Cleveland, (1997).

[10] Magnin A. and Piau J.-M., "Shear rheometry of fluids with a yield stress.", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 23, pp 91-106, (1987).

[11] Magnin A. and Piau J.-M., "Cone and plate rheometry of yield stress fluids. Study of an aqueous gel.", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 36, pp 85-108, (1990).

[12] Hariharaputhiran M., Subramanian R.S., Campbell G.A. and Chhabra R.P., "The settling of spheres in a viscoplastic fluid.", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 79, pp 87-97, (1998).

[13] Oldroyd J.G., "A rational formulation of the equations of plastic flow for a Bingham fluid.", *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 43, pp 100-105, (1947).

Suivi dynamique de l'émulsification par diffusion de la lumière.

Julien Mougel¹, Christophe Baravian¹, Alain Durand² et François Caton¹

¹ Laboratoire d'Energetique et de mecanique theorique et appliquee CNRS UMR 7563.

2 av de la foret de haye, BP 160 54504 Vandoeuvre Cedex – France

² Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire CNRS UMR 7568.

1 Rue Grandville BP 451, 54001 Nancy Cedex – France

Résumé :

Nous étudions les mécanismes dynamiques d'émulsification en milieu concentré (50% d'huile), à gradient de vitesse constant. L'évolution temporelle simultanée de la contrainte et de la taille des gouttes est suivie à l'aide d'un dispositif rhéo-optique spécifique.

Le processus d'émulsification peut être divisé en quatre étapes distinctes, à savoir l'établissement de l'écoulement, la formation d'un prémix, l'émulsification dynamique et enfin une phase d'équilibre ou les propriétés de l'émulsion ne changent plus. Ces étapes peuvent être décrites grâce à un nombre capillaire modifié qui reste constant tout au long du processus. L'étape d'émulsification dynamique proprement dite existe lorsque ce nombre capillaire est plus grand que 0.35 et est contrôlée par la contrainte. La fragmentation des gouttes cesse lorsque la dissipation visqueuse par la suspension devient dominante.

Mots-clé : Emulsification, émulsions, rhéoptique.

1. Introduction

L'émulsification consiste en la dispersion de deux fluides non-miscibles. Pour fabriquer cette dispersion, on fournit généralement une énergie mécanique au système qui, sous certaines conditions, permet d'obtenir une émulsion possédant des propriétés stables dans le temps (taille des gouttes, polydispersité et rhéologie). La nature des deux fluides, du surfactant et des conditions de fabrication (forme de l'agitateur, taux de cisaillement et durée) ont toutes une influence critique sur ces propriétés ([1]-[4]).

De très nombreuses publications concernent la formation et à la fragmentation de gouttes individuelles ainsi qu'à l'émulsification de suspensions diluées [e.g. 2-4]. Par exemple, Taylor [2] montre que, à taux de cisaillement constant et pour des faibles déformations, une goutte initialement sphérique se déforme en un ellipsoïde de longueur L et largeur B, la déformation s'exprimant comme : $(L-B)/(L+B) = Ca \cong \dot{\gamma}\eta_{c}R/\gamma$ où Ca est le nombre capillaire, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement appliqué, η_c la viscosité de la phase continue, R le rayon initial et γ la tension interfaciale. Lorsque Ca augmente, la goutte peut s'étirer et se fragmenter en gouttes plus petites. Grace [3] s'est intéressé à l'effet de différents types d'écoulements toujours sur une goutte seule, en faisant varier la viscosité de la phase continue et la tension superficielle, obtenant ainsi une large gamme de nombre capillaires initiaux. Il a mis en évidence l'existence d'un nombre Capillaire critique correspondant à la contrainte minimum nécessaire à la fragmentation d'une goutte: $Ca_{cr} = \dot{\gamma}_B \eta_c R / \gamma$. De plus ce nombre capillaire critique dépends de η_d / η_c avec un plateau

 $Ca_{cr} \cong 1$ lorsque $0.01 < \eta_d / \eta_c < 1$.

Plus récemment, Mabille et al. [4] ont étudié des systèmes dilués (fraction massique en huile de 2.5%), à contrainte constante. Ils ont obtenu en quelques secondes des émulsions quasi monodisperses dont le rayon était indépendant de la taille et de la polydispersité initiale : $R_F \approx \gamma / \sigma$ à rapport des viscosités η_d / η_c fixé et pour des viscosités de phase dispersée η_d variables. Le mécanisme d'émulsification est le même que celui observé par Taylor [2]. Nous nous proposons de compléter ces connaissances en

Nous nous proposons de completer ces connaissances en nous intéressant aux milieux concentrés (50% en fraction volumique), généralement opaques à la lumière. Cette opacité couplée à l'agitation empêche la mesure dynamique de la taille des gouttes par les méthodes optiques habituelles (microscopie, SALS, DWS). Nous utiliserons une technique optique (SLT) récemment mise au point utilisant le transport incohérent stationnaire de la lumière. D'autre part, comme la cinétique observée par Mabille est extrêmement rapide, nous étudions l'émulsification à taux de cisaillement constant afin de ralentir le processus.

2. Système expérimental, Méthodes et Matériaux.



Figure 1: a) Dispositif experimental b)Exemple d'image acquise par le dispositif et modélisation.

Le système expérimental est composé de deux parties (figure 1a) : un rhéomètre (AR 1000, TA Instruments) contrôlant un agitateur et une cellule optique. L'agitateur (vane à 6 pales de rayon $R_V = 11$ mm et de 50 mm de hauteur) est centré à l'intérieur d'un cylindre de rayon intérieur $R_C = 12.3$ mm, à une distance de 2mm du fond. La procédure décrite dans Baravian et al. [5] est utilisée pour déduire des mesures de couple du rhéomètre la contrainte effective appliquée.

La partie optique du dispositif a déjà été utilisée pour l'étude d'émulsions (Baravian et al. [6,7], Mougel et al.[8]). Elle comporte une diode laser (source lumineuse à 635nm), deux miroirs et une caméra CCD. Cette caméra enregistre la lumière, rétrodiffusée par l'échantillon sous forme d'images en niveaux de gris (12bits) qui donnent après intégration, la décroissance radiale d'intensité I(r) (r est la distance au centre de la tache). La taille typique de la tache de lumière rétrodiffusée est d'environ 5mm², considérablement plus grande que la taille typique du faisceau (30µm). Cette tache est constituée essentiellement de lumière incohérente non polarisée. La distance entre le fond et l'agitateur étant de 2mm, nous pouvons utiliser le modèle d'Haskell et al.[9], (voir aussi Kienle and Patterson [10], Baravian et al [6]) pour ajuster la décroissance radiale et en déduire la valeur de la longueur de transport (figure1b). De cette valeur de la longueur de transport nous déduisons une moyenne volumique de la taille des gouttes (Baravian et al. [7]).

Une experience d'émulsification consiste simplement en la mesure simultanée de l'évolution temporelle de la contrainte et de la taille des gouttes lorsque le mélange est soumis à un taux de cisaillement constant. La condition initiale est toujours la même, à savoir deux phases séparées et superposées. A t=0, un taux de cisaillement de 100 rad/s (i.e. $\dot{\gamma}$ =990s⁻¹) est appliqué.

Nous utilisons des phases aqueuses de viscosités variées préparées comme suit. 20 g/L de surfactant (polysaccharide amphiphile modifié, Rouzès et al. [11] sont dissous dans de l'eau. Cette phase a une viscosité de 1.8mPa.s et une tension superficielle constante d'environ 10^{-2} N/m avec l'huile utilisée (hexadécane). Des agents

viscosifiants sont ensuite ajoutés pour obtenir des viscosités de phase continue allant de 3.5 à 155 mPa.s.

3. Résultats.

3.1 Description qualitative du processus d'émulsification.



figure 2 :Etapes du processus d'émulsification. a) Emulsions de type I avec existence de l'étape 3. Viscosité de la phase continue : 40mPa.s. b) Emulsion de type II sans la présence de l'étape 3. Viscosité de la phase continue : 6mPa.s.

La figure 2 résume les données typiques obtenues lors d'une expérience d'émulsification. L'évolution de la taille des gouttes ainsi que celle de la contrainte de cisaillement et quelques photographies à des instants clés sont reportées sur cette figure. Au vu de la figure2a, on peut séparer le processus en quatre étapes bien distinctes. Tout d'abord l'écoulement s'établit , les deux phases étant encore séparées à la fin de cette étape. Ensuite on observe la formation d'un prémix, la taille des gouttes devenant mesurable $(35\pm15\mu m)$ à la fin de cette seconde étape. Ensuite, deux comportements distincts peuvent être observés.

Lorsque la viscosité de la phase continue est suffisemment grande ($\eta_c > 21mPa.s$), on observe une réduction progressive de la taille des gouttes et une augmentation simultanée de la contrainte (Figure 2a). Lorsque cette étape existe, nous l'appellons "emulsification dynamique" et les émulsions concernées sont notées de « type I ». Lorsque la viscosité de la phase continue est plus faible($\eta_c < 21mPa.s$), la taille des gouttes et la contrainte restent essentiellement constantes (Figure 2b). Il n'y a pas d'émulsification dynamique et les émulsions concernées sont notées de « type II ». Pour les émulsions de type I, l'étape d'émulsification dynamique s'interromps brutalement et est suivie d'une étape où la taille des gouttes et la contrainte évoluent très peu (étape 4).

3.2 Emulsification dynamique.



Figure 3 Contrainte en fonction du rayon moyen des gouttes pour toutes les emulsions de type I.

La figure 3 présente l'évolution temporelle, durant l'étape 3, de la contrainte en fonction du rayon des gouttes, pour l'ensemble des suspensions présentant cette étape 3. De façon remarquable le paramètre temps disparaît complètement dans cette représentation des données, et l'ensemble des points expérimentaux se placent sur une courbe maîtresse unique, quelque soit la viscosité de la phase suspendante. Mieux. la contrainte est essentiellement inversement proportionnelle au rayon des gouttes, suggérant que le nombre Capillaire reste constant durant l'étape d'émulsification dynamique. On voit également que la divergence de la contrainte se fait pour un rayon non nul conformément aux observations de Grace[2]. Nous ajustons ces données avec la forme fonctionnelle la plus simple permettant de rendre compte

de ces observations :
$$\sigma(t) = \frac{A\gamma}{(R(t) - R_{\min})}$$
 avec A=0.35

and Rmin =4.6µm paramètres qui dépendent uniquement du système expérimental et du surfactant. Ils sont en particulier indépendants de la viscosité de la phase continue ou de son caractère éventuellement non newtonien. Ce résultat montre que la taille des gouttes est contrôlée par la contrainte, étendant à l'ensemble du processus le résultat obtenu par Mabille et al [4] pour les propriétés finales des émulsions.

3.3 Emulsification à capillaire constant.

Si on définit un nombre capillaire modifié comme : $Ca = \frac{\sigma(t)(R(t) - R_{\min})}{\gamma}$, l'ensemble du processus

d'émulsification s'effectue alors à nombre capillaire modifié constant. Ce nombre capillaire est également le nombre capillaire critique en dessous duquel il n'y a pas d'émulsification dynamique. Il vaut 0.35 pour notre système, valeur très proche de celle obtenue par Grace pour une goutte seule lorsque le rapport des viscosité $0.02 < \eta_d / \eta_c < 2$ et en bon accord avec la valeur obtenue par Mabille et al [4] (Cacr = 0.1).

3.4 Propriétés finales des émulsions



Figure 4. a) Rayon final de gouttes vs viscosité finale de l'émulsions. La ligne continue est le modèle contraintedissipation ci-dessous. b) Viscosité de l'émulsions en fonction de la viscosité de la phase continue. Le trait plein est le modèle de Quémada avec $\phi^*=0.77$.

Comme précisé plus haut, la fragmentation des gouttes cesse brutalement à la fin de l'étape 3. Dans l'étape 4, puisqu'il n'y a plus de fragmentation, l'ensemble de l'énergie fournie au système est simplement dissipée. La contrainte mesurée est donc due essentiellement à la dissipation visqueuse par la suspension :

$$\sigma_{final} = \frac{Ca_{cr}\gamma}{R_{final} - R_{\min}} = \eta_f \dot{\gamma}$$

En mesurant η_f (viscosité finale de l'émulsion), nous pouvons prédire Rfinal puisque tous les autres paramètres sont connus :

$$R_{final} = R_{\min} + \frac{Ca_{cr}\gamma}{\eta_{f}\dot{\gamma}}$$

Cette prédiction est reportée sur la figure 4a) ou l'on observe qu'elle concorde bien avec les données. De plus, si le système devient essentiellement dissipatif, sa viscosité doit suivre une loi de type Quemada [12] :

$$\eta_f = \eta_c \left(1 - \frac{\phi}{\phi^*} \right)^{-2}$$

Ceci semble confirmé sur la figure 4b) en utilisant $\phi^*=0.77$, ce qui est raisonnable pour les polydispersités observées.

4. Conclusions.

Cette étude s'intéresse aux mécanismes dynamiques d'émulsification en milieu concentré (50% en volume) lorsqu'on applique un gradient de vitesse constant. L'évolution temporelle simultanée de la contrainte ainsi que de la taille des gouttes d'huile est suivie simultanément à l'aide d'un dispositif rhéo-optique spécialement développé.

Nous montrons qu'au delà d'un nombre capillaire critique, un phénomène dynamique d'émulsification s'opère. A gradient de vitesse appliqué constant, ce phénomène est divisé en quatre étapes : (1) établissement de l'écoulement, (2) création d'un prémix grossier (3) réduction progressive de la taille des gouttes et une augmentation de la contrainte de cisaillement mesurée (4) état stationnaire où les propriétés de l'émulsion n'évoluent plus, à la fois en terme de taille de gouttes et de contrainte. L'ensemble de ce processus se fait à nombre capillaire modifié constant, l'étape d'émulsification existant lorsque ce nombre capillaire est plus grand que 0.35. La fragmentation des gouttes cesse lorsque la dissipation par la suspension devient dominante, ce qui permet de prédire la taille finale des gouttes. La cohérence de ces résultats est démontrée par le bon

accord entre les mesures de viscosité et le modèle de Quémada.

References

[1] Aronson MP and Petko MF. Highly concentrated water-inoil emulsions: influence of electrolyte on their properties and stability. J Colloid Interface Sci, 159: 134-149, 1993

[2] Taylor GI. The formation of emulsions in definable fields of flow. Proc. R. Soc. London A, 146:501-523, 1934

[3] Grace HP. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. Chem Eng Commun, 14:225-277, 1982

[4] Mabille C, Leal-Calderon F, Bibette J and Schmitt V. Monodisperse fragmentation in emulsions: mechanisms and kinetics. Europhys Lett, 61(5): 708-714, 2003

[5] Baravian C, Lalante A and Parker A. Vane rheometry with a large, finite gap. Applied Rheology, 12:81-87, 2002

[6]Baravian C, Caton F and Dillet J. Steady light diffusion application to rheology: a new tool for the characterization of concentrated suspensions. Rheol Acta, 43: 427-432, 2004

[7] Baravian C, Caton F, Dillet J and Mougel J. Steady light transport under flow: characterization of evolving dense random media. Phys Rev E, 71(066603), 2005

[8] Mougel J, Alvarez O, Baravian C, Caton F, Marchal P, Stébé MJ and Choplin L. Aging of an unstable w/o gelemulsion with a non-ionic surfactant. To be published in Rheologica Acta, 2006

[9] Haskell RC, Svaasand LO, Tsay TT, Feng TC, McAdams MS and Tromberg BJ. Boundary conditions for the diffusion equation in radiative transfert. J Opt Soc Am A, 11(10): 2727-2741, 1994

[10] Kienle A and MS Patterson. Improved solutions of the steady-state and the time-resolved diffusion equations for reflectance from a semi-infinite turbid medium. J Opt Soc Am A, 14(1):246-254, 1997-

[11] Rouzès C, Durand A, Léonard M and Dellacherie E. Surface activity and emulsification properties of hydrophobically modified dextrans. J Colloid Interface Sci, 253: 217-223, 2002

[12] Quemada D, Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy principle 1. viscosity-concentration relationship, Rheologica Acta, 16:82-94, 1977.

Rhéologie d'un composite plastifié dentaire

Thomas Schweizer*

Bogna Stawarczyk, Irena Sailer, Jens Fischer, Christoph H.F. Hämmerli

*ETH Zurich, Institut des Polymères, Wolfgang-Pauli-Str. 10, CH-8093 Zurich Université de Zurich, Centre Médico-Dentaire, Plattenstr. 11, CH-8032 Zurich

Résumé : La dépendance de la viscosité en fonction de la température a été déterminée dans le cas d'un composite dentaire. Ceci n'a pas été possible en régime linéaire. En effet, à faible taux de déformation, la charge forme un réseau tridimensionnel qui empêche d'atteindre un état stationnaire. Le composite dentaire étudié présente une contrainte seuil. Lors de son injection à l'aide d'une seringue par le dentiste, le taux de cisaillement est de l'ordre 10 s⁻¹ et c'est à cette vitesse de cisaillement que nous avons déterminé sa viscosité pour différentes températures. À fort taux de cisaillement, le composite se comporte comme un polymère fondu ayant une énergie d'activation de 65 kJ/mol. Pour des déformations supérieures à 20 unités de déformation environ, la bordure de l'échantillon se déchire et la viscosité chute. Dans le cas où l'échantillon a été précisaillé afin d'effacer toute mémoire de la déformation préalable, les résultats obtenus sont reproductibles.

Mots-clé : Composite dentaire, contrainte seuil, énergie d'activation, précisaillement, composite de restauration dentaire

1. Introduction

Des restaurations dentaires esthétiques sont fabriquées en céramique. La fixation sur les dents s'effectue avec des composites photopolymérisable comme adhésif. Le dentiste l'applique directement à l'aide d'une miniseringue. À cause de la viscosité élevée des composites, il existe un certain risque de casser la céramique due à la pression nécessaire pour positionner la restauration. C'est pour cela qu'un appareil a été acheté afin de préchauffer le composite dans la seringue avant son éjection et ainsi d'amoindrir sa viscosité. Initialement, notre travail était restreint à l'étude de la dépendance de la viscosité en fonction de la température. Les difficultés rencontrées au court de ce projet nous ont conduit à réaliser une étude rhéologique plus poussée.

2. Expériences

2.1 Matériau

Le système étudié est un composite dentaire commercial connu sous le nom de Tetric EvoCeram et produit par Ivoclar-Vivadent (Schaan, FL). Le tableau 1 en donne la composition.

Tableau 1: Composition du composite dentaire

Monomère (diméthacrylate)	17-18 % massique
Charge organique	2- 4 % massique
Charge inorganique	75-76 % massique
Taille des particules	40-3000 nm
Taille moyenne des particules	550 nm

2.2 Rhéométrie

Tous les tests ont été effectués sur un rhéomètre MCR300 (Paar-Physica) en géométrie plan-plan (surface des plateaux lisse), avec un entrefer de 0.5 mm et des échantillons de rayon 7.3 mm. Une cellule Peltier permet de maintenir la température constante avec une précision de \pm 0.01°C. Afin d'éviter une polymérisation précoce, un film photoprotecteur est enroulé autour les outils.

De manière générale, nous avons d'abord essayé d'effectuer des expériences à taux de cisaillement constant, en régime linéaire et à différentes températures, afin de déterminer l'énergie d'activation thermique à partir des courbes $\eta_0(T)$. Nous avons alors rapidement constaté qu'un état stationnaire ne pouvait pas être atteint, car le composite était trop fortement De plus, les résultats n'étaient pas chargé. reproductibles. Le chargement de l'échantillon dans le rhéomètre provoque une histoire de déformation qui n'est pas négligeable. Le matériau possède une contrainte seuil importante. Après chargement, une force normale de 8-10 N s'établit, et ne relaxe pas. C'est pour cela que l'échantillon a été précisaillé à une fréquence f = 1 Hz et une déformation $\gamma_0 = 100\%$ pendant 200 s afin d'effacer toute mémoire de l'histoire de déformation. Au cours des premiers cycles du précisaillement, la force normale s'annule.

3. Résultats et discussion

3.1 Caractérisation en régime linéaire

Un test de balayage en fréquence a été réalisé. Une amplitude de 0.02% constitue la limite du régime linéaire lors d'un test de balayage en déformation à $\omega = 1$ rad/s. Nous observons sur la Fig. 1 (symboles pleins) que les modules G', G" ainsi que la viscosité $|\eta^*|$ augmentent aux basses fréquences. Ceci est dû à la formation d'un réseau tridimensionnel au sein de la charge. Ces courbes ont été obtenues en mode automatique, directement après la phase de 41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie précisaillement (effacement de la mémoire de déformation). La durée du test a été de 2h17min.



Fig. 1: Comportement dynamique à 25°C: Symboles pleins: test de balayage en fréquence, $\gamma_0 = 0.02\%$, mode automatique. Symboles creux: valeur en régime stationnaire (voir Fig. 2).



Fig. 2: Evolution des propriétés dynamiques en fonction du temps ($\omega = 0.63 \text{ rad/s}, \gamma_0 = 0.02\%$).



Fig. 3: Influence d'un temps d'attente Δt pour le développement de la structure tridimensionnelle du composite sur les résultats d'un test de balayage en fréquence. Intervalle: $\omega = 1$ rad/s, γ_0 et durée Δt comme indiqués dans la légende de la figure. γ_0 du balayage est le même que dans l'intervalle.

Pour chaque fréquence, il faut un certain temps au contrainte critique est obtenu réseau pour se former, avant d'atteindre un état p_{21} vs. $\dot{\gamma}$ comme contrainte ma d'équilibre. Les symboles creux sur la Fig. 1 system. Au-delà de cette situatio correspondent aux valeurs de G', G" et $|\eta^*|$ obtenues¹²⁸cisaillement augment rapidement.

après un temps d'évolution compris entre 50 et 500 cycles pour chaque fréquence. Pour chaque expérience, un nouvel échantillon a été utilisé. La Fig. 2 montre que, même après une heure et demi à $\omega = 0.63$ rad/s, le réseau n'a pas encore atteint un état d'équilibre. C'est pour cette raison que les symboles pleins et creux diffèrent sur la Fig. 1.

Nous nous sommes également intéressés à l'influence de la formation d'une structure tridimensionnelle lors d'un temps d'attente Δt après l'effacement de la mémoire de déformation sur les résultats obtenus pour un balayage en fréquence.

La figure 3 montre que la durée de l'intervalle Δt , 0.5 ou 1 h, n'est pas significative, bien que les modules G', G" et la viscosité $|\eta^*|$ ne soient pas encore constants à la fin de cet intervalle. C'est l'amplitude de la déformation qui détermine la viscosité pour une fréquence donnée.

3.2 Contrainte seuil

L'absence de saturation de $|\eta^*|$ aux basses fréquences ω indique l'existence d'une contrainte seuil τ_y , dû à la formation d'un réseau tridimensionnel au sein de la charge. Pour quantifier cela, des tests à rampe linéaire de contrainte ont été effectués, pour deux vitesses d'augmentation de la contrainte différentes. τ_y est déterminé à partir d'un graphique de Casson $p_{21}^{0.5}$ vs. $\dot{\gamma}^{0.5}$. La Fig. 4 indique que les contraintes seuils sont considérables et décroissent avec la température. Plus la vitesse dp₂₁/dt est basse, plus τ_y est faible, parce que les fragments du réseau tridimensionnel ont plus de temps pour se désolidariser.



Fig. 4: Contrainte seuil déterminée à partir d'une rampe de contrainte dont la pente est indiquée sur la figure. Entre l'effacement de la mémoire de déformation et le début de la rampe, la structure a évoluée pendant 30 min, à une vitesse constante de 10^{-5} s⁻¹.

La Fig. 5 montre que la contrainte $p_{21, crit.}$, pour laquelle l'adhésion est perdue, dépend fortement de la vitesse dp₂₁/dt avec laquelle la contrainte est imposée. Cette contrainte critique est obtenue d'une graphique p_{21} vs. $\dot{\gamma}$ comme contrainte maximale averti par le system. Au-delà de cette situation critique, le taux de cisaillement augment rapidement.





Fig. 5: Contrainte critique, pour laquelle l'adhésion entre le composite dentaire et l'outil est perdue. Détermination à partir d'une rampe de contrainte (tests identiques à ceux de la Fig. 4).

3.3 Caractérisation en régime non-linéaire

En admettant que le dentiste vide la seringue par une ouverture dont le diamètre est de 2 mm en 10 s, le taux de cisaillement généré est de l'ordre de 25 s⁻¹. Une telle vitesse de cisaillement ne permet pas d'obtenir des résultats reproductibles avec notre rhéomètre. Pour cette raison, des taux compris entre 1 et 10 s⁻¹ ont été étudiés.



Fig. 6: Tests à vitesse de cisaillement constante, $T = 37^{\circ}C$.

La Fig. 6 présente la viscosité en fonction du temps pour trois vitesses de cisaillement. On voit que les courbes diffèrent. Pour une vitesse de 1 s⁻¹, on retrouve le comportement typique d'un polymère fondu: un régime stationnaire après l'épaulement. Pour une vitesse de 3 s⁻¹, la situation se détériore: la viscosité n'atteint plus une valeur stationnaire et décroît à cause du déchirement de la bordure de l'échantillon. En revanche, nous constatons que les résultats sont reproductibles, si l'on teste un nouvel échantillon. Pour la dernière vitesse de 10 s⁻¹, la viscosité est encore plus faible. Le composite montre un effet rhéo-fluidifiant. Également pour cette vitesse, nous n'observons pas de régime stationnaire. 3.4 Dépendance de la viscosité en fonction de la température - tests isothermes

Pour la vitesse la plus haute ($\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$), la variation avec la température est représentée sur la Fig. 7. Nous constatons que l'arrangement des courbes en fonction de la température n'est pas correct. Pour 25°C, la viscosité est trop basse. Les plateaux n'étant pas rugueux, nous soupçonnons un glissement à l'interface échantillon / acier. Ce glissement reste encore à prouver par vélocimétrie par suivi de particules.

Les contraintes tangentielles sont très élevées pour T = 25°C. Sur la Fig. 7 on voit que $p_{21,max.} = \eta \cdot \dot{\gamma} = 5 \cdot 10^3 \cdot 10 = 50$ kPa. Cette contrainte est plus haute que $p_{21, crit.}$ sur la Fig. 5. Ceci pourrait expliquer un glissement. Mais il faut se rendre compte que pour un test à taux de cisaillement constant, dp_{21}/dt peut atteindre 250 kPa/s. Les résultats sur la Fig. 5 ont été obtenus pour des vitesses d'augmentation de la contrainte dp_{21}/dt beaucoup plus basses.



Fig. 7: Tests à vitesse de cisaillement constante, $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$.

Pour une déformation de $\gamma = 3$, les viscosités sont regroupées sur un diagramme de type Arrhenius sur la Fig. 8. Pour des températures supérieures à 25°C, les viscosités suivent la loi d'Arrhenius. La pente des lignes pointillées nous permet de déterminer une énergie d'activation de E_A = 65 kJ/mol.



Fig. 8: Tests à vitesse de cisaillement constante. Valeurs de la viscosité pour une déformation de $\gamma = 3$.

41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie

3.5 Dépendance de la viscosité en fonction de la température - rampe de température

Nous avons également réalisé des tests de balayage en température $25 \rightarrow 68 \rightarrow 25^{\circ}$ C afin de confirmer nos résultats avec une autre méthode. Une vitesse de chauffe faible a été choisie pour éviter de forts gradients de température au sein de l'échantillon. En effet, le rhéomètre ne dispose pas de cellule Peltier permettant de réguler la température de l'outil supérieure.



Fig. 9: Cycle de température $25 \rightarrow 68 \rightarrow 25^{\circ}$ C. Vitesse de chauffe 0.2°C/min, sauf pour la ligne en pointillé. ω = const. = 1 rad/s, γ_0 comme indiqué sur la figure.

Comme indiqué sur la Fig. 9, ces tests montrent une hystérèse prononcée, dont l'aire décroît avec la vitesse de chauffe et l'amplitude γ_0 . Sur la Fig. 9 sont également indiqués les taux de variation de la viscosité en fonction de la température, déterminés à partir d'un graphique en échelle linéaire dans le domaine de température 60-68°C. Ceci indique que, pour aucun des tests, la viscosité ne décroît avec la température au-delà de 60°C.

Lorsque le système est fortement chargé, la formation d'un réseau tridimensionnel est accélérée par une déformation faible. Dans le cas de la Fig. 9, deux procédés aux effets antagonistes sont en concurrence: l'élévation de la température conduit à une diminution de la viscosité d'une part. D'autre part, la formation d'un réseau tridimensionnel entraîne une augmentation de la viscosité.

La formation d'un réseau est de plus en plus gênée si l'on augmente l'amplitude du cisaillement. C'est pour cette raison que $d\eta/dT$ décroît avec l'amplitude γ_0 et

devient finalement négatif, comme lors des tests à vitesse de cisaillement constante de la Fig. 8. Des amplitudes supérieures à 10% n'ont pas été étudiées par crainte de provoquer un déchirement de la bordure de l'échantillon.

4. Conclusion

Des composites dentaires à matrice prépolymérique fortement chargée peuvent être caractérisés rhéologiquement à condition que les précautions suivantes soient observées:

- Afin d'effacer toute mémoire de l'histoire de déformation après chargement, l'échantillon doit être précisaillé.

- Les composites dentaires présentent des contraintes seuils très élevées. Ceci est à prendre en considération pour des tests à contrainte imposée. Après chargement, une force normale importante est observée et ne relaxe pas.

- Pour des tests en régime viscoélastique linéaire, l'influence de la structure tridimensionnelle est forte. L'évolution de cette structure avec le temps interfère avec le comportement viscoélastique de la matrice. Pour cette raison, l'établissement d'un régime stationnaire à taux de déformation donné nécessite beaucoup de temps.

- En régime non-linéaire, la structure tridimensionnelle est détruite et le composite se comporte comme un fluide viscoélastique sans contrainte seuil. L'énergie d'activation est de l'ordre de 65 kJ/mol et est comparable à celle d'un polymère fondu. Associée au caractère « polymère fondu », une rupture de la bordure de l'échantillon se produit au-delà de 20 unités de déformation environ.

- Pour cette étude, des plateaux lisses ont été utilisés. Dans des conditions de fortes contraintes, ces outils ont tendance à provoquer une perte d'adhésion.

5. Remerciements

Ce travail a été effectué dans le laboratoire Physique des Polymères du Prof. H.C. Öttinger, ETH Zürich. Nous remercions Johannes Soulages et Clarisse Luap pour leur aide avec la rédaction du texte et pour les remarques critiques sur le contenu scientifique. Marina Karlina a exécuté la plupart des expériences.

Suspension composite pour application médicale (embolisation) : Etude rhéologique

A. Seron¹, A. Ponton¹, G. Guiffant¹, J.L. Grossiord², A. Laurent^{1,3}

¹ Laboratoire Matière et Systèmes Complexes, UMR 7057, 2 place Jussieu, 75251 Paris cedex 05, France
 ² Physico-Chimie, Pharmacotechnie, Biopharmacie, UMR 8612, Châtenay-Malabry, France
 ³ Service de Neuroradiologie et Angiographie Thérapeutique, Hôpital Lariboisière, Paris, France

Résumé :

L'objectif de ce travail est de développer une dispersion injectable gélifiante composée de particules dans une solution éthanolique de polymère pour l'embolisation. Pour être injectable et gélifier in-situ, cette dispersion doit contenir une quantité maximale de matière et avoir une viscosité inférieure à 200 mPa.s.

Des études rhéologiques de cette dispersion ont permis de l'optimiser en faisant varier la forme, la granulométrie et la composition des particules ainsi que la composition, la masse molaire et la concentration en polymère.

Mots-clé : Rhéologie, Embolisation, Particules, Polymère, Solution gélifiante, Ethanol

1. Introduction

L'occlusion (embolisation) de conduits ou cavités (anévrismes, varices, malformations artérioveineuses) nécessite des solutions gélifiantes qui sont injectées manuellement in-situ au niveau de la pathologie par l'intermédiaire d'un microcathéter de diamètre inférieur à $600 \ \mu m^{\cdot [1, 2]}$

Nos travaux de recherche visent à développer pour l'embolisation, une solution injectable qui pallie les défauts des solutions commercialisées (colles cyanoacryliques et poly(éthylène-co-vinyle alcool) en solution dans le diméthyle sulfoxide (DMSO)) qui sont relativement toxiques et qui ont provoqué de nombreux cas de collage et de rupture de cathéter ^[3, 4].

Nous avons ainsi formulé une dispersion de particules dans une solution éthanolique de polymère linéaire (phase suspendante). L'embolisation est obtenue par précipitation au contact du sang du polymère linéaire hydrophobe de la phase suspendante (par diffusion de l'éthanol dans l'eau). Ce polymère est copolymère statistique un d'hydroxypropyle méthacrylate (HPMA) et de tert-butyle acrylamide (tBA) (hydrophobes). Les particules sont composées de polymères réticulés hydrophiles et hydrophobes. Le polymère Trisacryl (T) hydrophile gonfle dans l'eau et compense la perte de volume due à la de l'éthanol. Le poly(hydroxyéthyle diffusion méthacrylate) (HEMA) hydrophobe permet de renforcer les interactions entre les particules et le polymère en solution afin d'empêcher la migration des particules hors du gel et d'en renforcer la cohésion.

Afin d'être injectable dans un microcathéter et de précipiter au contact du sang, cette dispersion doit contenir une quantité maximale de matière tout en ayant une viscosité inférieure à 200 mPa.s. Une étude rhéologique a permis d'optimiser la viscosité de ce type de dispersion.

L'effet de la granulométrie et de la forme et des particules sur la viscosité a été étudié dans un fluide modèle (huile de silicone) afin de s'affranchir des interactions possibles entre les particules, le polymère linéaire de la phase suspendante et le solvant. L'influence de la masse molaire et de la concentration en polymère dans la phase suspendante ainsi que l'influence de la composition des particules dispersées dans cette phase ont également été étudiées.

2. Matériel et Méthodes

2.1 Caractérisation des polymères

La composition des polymères synthétisés a été déterminée par analyse RMN ¹H à l'aide d'un spectromètre Brucker DPX 200 de solutions de polymère dans le DMSO deutérié.

La masse molaire et la distribution de taille des copolymères synthétisés ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) à 30 °C sur un système équipé d'une colonne de garde (GMH HR, Viscotek) et de deux colonnes GMH HRM (Viscotek), avec du THF comme solvant circulant à un débit de 1 ml.min⁻¹. Un triple détecteur pour CES (model TDA 302, Viscotek) avec diffusion de lumière à angle droit (RALS), réfractomètre différentiel et un viscosimètre en série, a été
utilisé pour analyser les échantillons. Des solutions de polymère à 0,3% (m/vol) dans le THF ont été injectées.

2.2 Caractérisation des particules

La forme des particules a été étudiée à l'aide d'un microscope optique (Eclipse TE200, Nikon) et par microscopie électronique à balayage (MEB; LEO, 9530 France) muni d'une colonne Gemini. Pour la MEB, les particules ont été lyophilisées puis recouvertes d'une couche de Pt/Pd (Cressington, 208 HR) sous atmosphère d'argon.

La présence des 2 monomères (Trisacryl et HEMA) dans les particules synthétisées a été contrôlée par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF). Les spectres ont été mesurés avec un spectromètre Impact 420 (Nicolet Instrument, Madison, USA). La bande d'absorption caractéristique du Trisacryl est à 1644 cm⁻¹ (fonction amide : CONH) et la bande d'absorption caractéristique de l'HEMA est à 1714 cm⁻¹ (fonction ester : COO).

La taille des particules a été étudiée avec un granulomètre laser (Coulter LS 230, Beckman Coulter). Des mesures ont été réalisées dans de l'éthanol et de l'huile de silicone.

Le gonflement des particules a été mesuré dans des éprouvettes graduées. Le volume des particules a été mesuré avant (sèches) et après gonflement dans l'éthanol. Ensuite l'éthanol contenu dans les éprouvettes a été remplacé par de l'eau distillée et le volume des particules dans l'eau a été mesuré.

La densité des particules (nécessaire pour peser un volume donné de particules) a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à gaz (AccuPyc).

- 2.3 Mesures rhéologiques
- Matériel :

Les mesures rhéologiques ont été effectuées avec un rhéomètre RS600 (Thermo Electron) à une température fixe de 20 ± 0.1 °C. Un piège à solvant a été utilisé pour les solutions et suspensions à base d'éthanol, afin d'éviter l'évaporation du solvant.

- Solutions de polymère (phase suspendante) :

Une géométrie cône / plateau de diamètre 60 mm, 2° d'angle et 55 µm d'entrefer a été utilisée. Les échantillons ont été cisaillés de 0,25 à 5 Pa (20 paliers de 0,25 Pa) puis de 5 à 0,25 Pa. Pour chaque palier, les mesures ont été effectuées à l'équilibre. Toutes les solutions de polymère (phase suspendante) étaient newtonienne.

- Suspensions de particules dans l'huile de silicone et dans les solutions de polymère (phases dispersées) :

Une géométrie plateau / plateau de diamètre 35 mm et d'entrefer 500 μ m a été utilisée. Les précautions

nécessaires ont été prises afin d'éviter la sédimentation des particules et l'évaporation du solvant.

Les suspensions dans l'huile de silicone ont été cisaillées de 5 à 500 s⁻¹ (4 paliers de 5 s⁻¹ de 5 à 20 s⁻¹, 12 paliers de 25 s⁻¹ de 25 à 300 s⁻¹ et 2 paliers de 100 s⁻¹ de 400 à 500 s⁻¹). La descente avec les mêmes paliers a été effectuée pour contrôler la sédimentation. Pour comparer les résultats, la viscosité à 500 s⁻¹ a été utilisée (vitesse de cisaillement approximative lors de l'injection dans un cathéter).

Les suspensions dans la solution de polymère ont été cisaillées seulement à 500 s⁻¹ (1 palier, mesure à l'équilibre) afin d'éviter les problèmes d'évaporation.

3. Résultats / Discussion

3.1 Effet de la granulométrie des particules sur la viscosité des suspensions

La viscosité à forte vitesse de cisaillement (500 s⁻¹) de suspensions dans l'huile de silicone de particules de différentes classes granulométriques a été mesurée en fonction de la fraction volumique (vol/vol) (Figure 1).



Figure 1 : Viscosité (Pa.s) à 500 s⁻¹ de suspensions dans l'huile de silicone en fonction de la fraction volumique (vol/vol) de particules sèches de granulométrie variable (3 mesures par échantillons, n = 3).

Pour les fortes vitesses de cisaillement, à fraction volumique constante il n'y a pas d'influence de la granulométrie ou de la dispersion de taille des particules sur la viscosité. Les interactions entre particules (de type Van der Waals) pourraient induire une augmentation de la viscosité des suspensions de petites particules. Le cisaillement étant important, les forces d'interactions sont négligeables par rapport aux forces hydrodynamiques L'effet de la taille des particules sur la viscosité n'est donc pas visible.

3.2 Effet de la forme des particules sur la viscosité des suspensions

Des particules sphériques et de forme irrégulière de même composition et de granulométrie très proche ont été mises en suspension dans de l'huile de silicone. La viscosité (500 s⁻¹) des 2 types de suspensions a été mesurée pour différentes fractions volumiques (Figure 2).



Figure 2 : Viscosité (Pa.s) à 500 s⁻¹ en fonction de la fraction volumique de particules (sèches) sphériques et de forme irrégulière dans de l'huile de silicone (n = 3).

L'ajout de particules de forme irrégulière dans l'huile de silicone induit (à fraction volumique constante) une augmentation plus importante de la viscosité que les microsphères. Les particules de forme irrégulière ne permettent pas un bon arrangement des particules dans l'écoulement, ce qui génère une perturbation des lignes d'écoulement et une augmentation des frottements et des interactions entre particules ^[5, 6, 7, 8]. Les suspensions de particules de forme irrégulière ont donc des viscosités plus élevées que des suspensions de particules sphériques.

3.3 Effet de la masse molaire sur la viscosité des solutions de polymère (phase suspendante)

Après avoir étudié l'influence sur la viscosité de la forme et de la granulométrie des particules dans un fluide modèle, la solution de polymère dans l'éthanol (phase suspendante) a été optimisée.

Des copolymères de composition constante (55% HPMA – 45% tBA), mais de masse molaire variable ont été mis en solution à 20% (m/vol) dans l'éthanol. La viscosité des solutions a été mesurée (les solutions de polymères sont newtoniennes) (Figure 3) :



Figure 3: Viscosité newtonienne (Pa.s) de solutions de copolymère (55% HPMA – 45% tBA) à 20% (m/vol) dans l'éthanol, en fonction de la masse molaire (g.mol⁻¹) (n = 3).

La viscosité varie linéairement avec la masse molaire.

Pour les solutions de polymère, à concentration constante, pour des masses molaires élevées et en bon solvant, la viscosité évolue en fonction de la masse molaire selon une loi puissance ^[9]. L'évolution linéaire de la viscosité en fonction de masses molaires importantes (60 000 à 400 000 g/mol) pour des solutions dans l'éthanol à 20% (m/vol) suggèrerait que l'éthanol n'est pas un bon solvant du polymère HPMA-co-tBA.

Pour que les solutions à 20% restent injectables (viscosité inférieure à 0,200 Pa.s), le polymère doit avoir une masse molaire inférieure à 300 000 g/mol.

3.4 Effet de la concentration en polymère sur la viscosité des solutions de polymère (phase suspendante)

Le copolymère (70% HPMA – 30% tBA, 87 000 g.mol⁻¹) a été mis en solution dans l'éthanol à 5, 10, 20 et 30% (m/vol). La viscosité des solutions a été mesurée (Figure 4) :



Figure 4 : Viscosité (Pa.s) de solutions de copolymère (70% HPMA – 30% tBA, 87 000 g.mol⁻¹) dans l'éthanol, en fonction de la concentration en copolymère (m/vol) (n = 3). La courbe en pointillés représente une courbe théorique de type loi puissance.

La viscosité des solutions de copolymère dans l'éthanol est toujours inférieure à 0,2 Pa.s. Elles sont donc toutes injectables par un microcathéter.

3.5 Effet de la composition des particules sur la viscosité des suspensions

Des particules de composition 100% T – 0% H, 75%T – 25% H, 50% T – 50% H, 2% de réticulation ont été mises en suspension à 5, 10, 15 et 20% dans une solution de copolymère (70% HPMA – 30% tBA, $M_w = 90\ 000$ g.mol⁻¹) à 20% dans l'éthanol. La viscosité à 500 s⁻¹ en fonction de la fraction volumique des particules est représentée sur la Figure 5.



Figure 5 : Viscosité (Pa.s) à 500 s⁻¹ en fonction de la fraction volumique de particules sèches de composition variable

La viscosité des suspensions augmente lorsque la proportion en polymère H dans les particules augmente. Les mesures de gonflement ont montré que les particules 50% Trisacryl - 50% HEMA doublait de volume dans l'éthanol alors que les particules 100% Trisacryl ne gonflait pas. En considérant le volume effectif (et non sec) des particules 50% Trisacryl - 50% HEMA (20% vol/vol de particules sèches équivalent à 40% de particules gonflées) les courbes illustrant la viscosité (Pa.s) en fonction de la fraction volumique de particules se superposent. Les variations de viscosités entre les différents types suspensions sont donc dues **a**11 gonflement des particules.

Jusqu'à des concentrations de 10% (vol/vol) tous les types de suspensions sont injectables (viscosité inférieure 0,200 Pa.s).

4) Conclusion

Les radiologues interventionnels ont besoin de solutions facilement injectables par l'intermédiaire d'un fin cathéter pour occlure diverses pathologies.

Afin d'améliorer les propriétés de précipitation d'une solution d'embolisation à base de polymère dans l'éthanol, des particules y ont été ajoutées.

Une étude rhéologique a permis d'étudier dans un premier temps l'influence de la masse molaire et de la concentration en polymère dans la phase suspendante. Dans un deuxième temps l'influence de la granulométrie, la forme des particules et leur composition sur la viscosité des suspensions a été étudiée.

Les résultats obtenus permettent dès à présent de contrôler la composition de ce fluide complexe afin que la solution d'embolisation soit injectable par les radiologues interventionnels.

Références bibliographiques

1- Matsumaru Y., Hyodo A., Nose T., Hirano T. and Ohashi S. (1997), J Biomater Sci Polym Ed, 8(7): 555-569

2- Murayama Y., Massoud T. F. and Vinuela F. (1996), Stroke, 27(8): 1365-1372.

3- Vinters H. V., Galil K. A., Lundie M. J. and Kaufmann J. C. (1985), Neuroradiology, 27(4): 279-291

4- White R. I., Jr., Pollak J., Persing J., Henderson K. J., Thomson J. G. and Burdge C. M. (2000, J Vasc Interv Radiol, 11(10): 1285-1295

5- Servais C., Jones R. and Roberts I. (2002), Journal of Food Engineering, **51**(3): 201-208

6- Mewis J. (1996), International Journal of Mineral Processing, 44-45(17-27

7- Petrie C. J. S. (1999), Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 87(2-3): 369-402

8- Mayadunne A., Bhattacharya S. N. and Kosior E. (1996), Powder Technology, 89(2): 115-127

9- Larson R. G. (1999), The structure and rheology of complex fluids, Oxford, Oxford University Press

Les propriétés élongationnelles d'une pâte céramique pour injection basse pression.

P. Abélard, S. Kowalski, T. Chartier

SPCTS UMR 6638-ENSCI

Résumé : Cet article traite des propriétés rhéologiques d'une pâte céramique pour injection (paraffine 70%vol, EVA 20%vol., cire de carnauba 10%vol.+poudre minérale) et plus particulièrement des propriétés élongationnelles déterminées par rhéométrie capillaire. Trois matériaux ont été utilisés, ZrO₂-Y, Al₂O₃, SiC. L'étude a été menée pour différentes fractions volumiques, 40, 50 et 60%vol. Pour 50 et 60%, on note l'existence d'une contrainte seuil, fonction des paramètres cinétiques de l'expérience. Parallèlement, le rapport de Trouton prend des valeurs très élevées.

Mots-clé : Céramique, Injection, Rhéologie, Trouton

1. Introduction

Les céramiques possèdent des propriétés spécifiques, magnétiques, thermomécaniques électriques. qui expliquent les nombreuses recherches dont elles sont l'objet. Leur utilisation dans une application spécifique, suppose cependant la mise au point de différentes étapes, la première d'entre-elles étant la mise en forme. L'injection basse pression est l'un des procédés utilisés pour la fabrication de pièces de forme complexe et/ou de petite taille [1]. Différentes formulations, mettant en œuvre un mélange d'une poudre minérale et d'une phase organique, ont été proposées dans la littérature. Celle faisant l'objet de cette étude est à base de paraffine à laquelle sont ajoutés de l'éthylvinyl acétate (EVA) et de la cire de carnauba (CB). L'injection est faite à 130°C, température retenue pour l'étude. Bien qu'il s'agisse d'une formulation fréquemment utilisée, les études des propriétés rhéologiques de ces pâtes sont peu nombreuses. C'est pourquoi, il a été décidé de leur consacrer une thèse [2].

Il est tout d'abord apparu que les différents composants de la phase organique sont, au moins partiellement, immiscibles. Par ailleurs la cire de carnauba et l'EVA ont une affinité certaine pour la surface des poudres, contrairement à la paraffine, jouant le rôle d'un dispersant pour le premier et de liant pour le second. Aussi, une pâte homogène n'est-elle obtenue que lorsque la fraction volumique de poudre dépasse 40%vol., ces deux composants étant alors totalement adsorbés.

Dans cet article seront présentés les résultats quant à l'influence de la fraction volumique de poudre (40, 50 et 60%vol) et de la nature du minéral (alumine, zircone,

carbure de silicium) sur les propriétés rhéologiques, plus particulièrement.

2. Expérimental.

Trois matériaux ont été étudiés, la zircone stabilisée à l'yttrium (3mol%), l'alumine et le carbure de silicium, trois matériaux largement utilisés dans les applications céramiques. Les caractéristiques des poudres sont rassemblées dans le tableau I.

	D ₅₀	$\mathbf{S}_{\mathrm{BET}}$
ZrO ₂ -3mol%Y (TOSOH réf.TZ-3YS)	3 µm	7 m²/g
Al ₂ O ₃ (ALCOA réf.Al6SG)	0.4 µm	9.5 m²/g
SiC (SIKA Norton réf.FCP 13C)	2 µm	15 m²/g

Tableau I : Caractéristiques des poudres.

La phase organique comprend essentiellement de la paraffine, hydrocarbure saturé, (70%vol.). Celle utilisée, de masse molaire 260g/mole, est partiellement cristallisée ($T_f \cong 64^{\circ}C$). Les deux autres composants sont l'EVA (20%vol.) et la cire de carnauba (10%vol.). Le premier est un copolymère. L'EVA utilisé (ESCOREBE ULTRA ref FL 00309) a une masse molaire de 60 000g/mole et contient 9.4 wt% d'acétate de vinyle, groupement qui a une forte affinité pour les surfaces polaires. La température de fusion est de 96°C. La cire de carnauba est un produit naturel issu du traitement de feuilles de palmier. C'est essentiellement un mélange d'esters (80-85%) et d'alcools (10-15%) de faibles masses molaires. Celle utilisée (BARLOCHER Ref T3) a une température de fusion de 85°C.

Le mélange est effectué à 130° C, température des expériences et de l'injection, dans un mélangeur de type bras en Z.

3. Etude au rhéomètre rotationnel.

Le rhéomètre utilisé est l'AR2000 de TA Instruments. Les essais ont été réalisés avec une cellule cône-plan (D=20 mm, α =2°). On a vérifié par des observations in situ, l'absence de glissement.

Pour une teneur de 40%vol., le comportement est rhéofluidifiant, voir figure 1. Pour 50 et 60%vol, on note l'existence d'une contrainte seuil s'accompagnant d'une diminution importante, plusieurs décades, de la viscosité.



Figure 1. Viscosité en fonction de la contrainte pour 3 teneurs en poudre (40, 50, 60%vol. cumulant les résultats obtenus à l'aide des rhéomètres rotationnel et capillaire. (Zr-Y)

La valeur de la contrainte seuil dépend de la durée des paliers de fluage mis en œuvre dans l'expérience d'écoulement, voir figure 2.



Figure 2. Expérience d'écoulement : influence de la durée des paliers de fluage sur la contrainte seuil. (Zr-Y)

Le comportement est thixotrope. La courbe obtenue au retour est une courbe d'équilibre (elle ne dépend pas de la

durée des paliers de fluage). Elle peut être assimilée à un comportement de Bingham.

On a encore procédé à des mesures de relaxation, mettant en évidence la grande élasticité des pâtes contenant 50 et 60%vol. de poudre, voir figure 3.



Figure 3. Expérience de relaxation. Courbe continue, prédiction du modèle de Coussot et al [3]. (Zr-Y)

L'ensemble des caractérisations permet d'avancer que les grains de poudre, connectés par les longues chaînes d'EVA, forment un réseau tridimensionnel lorsque la fraction volumique dépasse 40%. La destruction de ce réseau est nécessaire pour permettre l'écoulement. Ce processus n'est pas instantané, ce qui se traduit par un comportement thixotrope. Une modélisation a été possible à l'aide d'un modèle proposé par P. Coussot et al [3].

4. Etude au rhéomètre capillaire.

Le rhéomètre utilisé est un rhéomètre de marque Göttfert (Rheomat 100). La chambre d'alimentation est un cylindre de diamètre 12 mm. La configuration de l'entrée du capillaire est à angle droit.

Nous avons vérifié l'absence de glissement à la paroi et utilisé la procédure de Bagley [4] pour déterminer le différentiel de pression à l'entrée du capillaire, ΔP_{bagley} , voir figure 4.



Figure 4. Pressions en fonction de la longueur du capillaire pour différentes valeurs de la vitesse du piston ou encore du débit. (Zr-Y)

On sait que la pente des droites, voir figure 4, permet le calcul de la contrainte de cisaillement. En l'absence de glissement à la paroi du capillaire, la vitesse de déformation à la paroi, dîte apparente, c'est à dire dans l'hypothèse d'un comportement Newtonien, est calculée à partir du débit La détermination de la viscosité de cisaillement, ηs, nécessite une correction dite de Rabinovitch. En pratique, cette correction s'est révélée être faible. Les variations de la viscosité de cisaillement en fonction de la contrainte sont reportées sur la figure 1 en même temps que les données obtenues au rhéomètre rotationnel. On notera le bon accord entre ces deux ensembles de données, ce qui confirme l'absence de glissement de la pâte sur les parois métalliques. Aux contraintes élevées, la viscosité vérifie une loi en puissance :

$$\eta_s = K_s \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{avec } n \cong 0.7 \tag{1}$$

Nous avons attribué le différentiel de pression à l'entrée du capillaire aux propriétés d'élongation de la pâte, suivant en cela l'interprétation de Cogswell [5].

Contrainte et vitesse de déformation élongationnelles sont alors calculées à l'aide des relations suivantes :

$$\sigma_E = \frac{3}{8} (n+1) \Delta P_{Bagley} \tag{2}$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{4\eta_s \dot{\gamma}_{app}^2}{3(n+1)\Delta P_{Bagley}}$$
(3)

Figure 5, le différentiel de pression ΔP_{bagley} est reporté en fonction du débit pour les trois fractions volumiques étudiées, 40, 50 et 60% vol.



Figure 5 : ΔP_{bagley} en fonction du débit pour 40, 50 et 60%vol. de poudre. (Zr-Y)

On constate que ΔP_{bagley} est très faible pour 40%vol. Pour 50 et 60%vol., ΔP_{bagley} est proportionnel au débit,

en conséquence de quoi la viscosité élongationnelle suit aussi une loi en puissance :

$$\eta_E(\dot{\varepsilon})_s = K_E \dot{\varepsilon}^{\frac{1}{n}-1} \tag{4}$$

Une analyse plus complète a été proposée par Binding [6]. Elle a donné des résultats numériques identiques.

Figure 6, le rapport de Trouton $Tr = \frac{\eta_E(\varepsilon)}{\eta(\sqrt{3}\varepsilon)}$ est

reporté en fonction de la vitesse de déformation.



Figure 6 : Variation du rapport de Trouton en fonction de la vitesse de déformation pour les trois fractions volumiques étudiées. (Zr-Y)

On sait que ce rapport est égal à 3 dans le cas d'un comportement Newtonien généralisé. On constate que la valeur calculée pour une teneur de 40%vol n'est pas très supérieure à 3, compte-tenu des diverses approximations. Elle en diffère notablement pour 50 et 60%vol. On peut donc penser que comportement élongationnel et élasticité sont corrélés. La région du rhéomètre, à l'entrée du capillaire, où les propriétés élongationnelles dominent, est de faible extension (<D, diamètre du capillaire) et les temps de passage de la pâte dans cette région de faible durée (1 à 100 ms suivant la vitesse du piston), inférieur au temps caractéristique déduit des mesures de relaxation (3s). Il importe donc de bien réaliser, qu'il s'agit d'une viscosité élongationnelle dynamique.

5. Influence de la nature de la poudre.

Les pâtes préparées avec les trois matériaux retenus dans cette étude, ont un comportement au cisaillement semblable : apparition d'une contrainte seuil pour des teneurs de 50 et 60%vol., loi de comportement en puissance pour les fortes contraintes avec le même exposant (aux incertitudes près). On note cependant que les contraintes seuil sont telles que $\sigma_c(Zr) > \sigma_c(Al) > \sigma_c(SiC)$, voir figure 7



Figure 8. Rapport de Trouton pour les trois matériaux.

Il existe une corrélation certaine entre l'affinité des molécules organique pour la surface des grains, déterminée par un caractère plus ou moins polaire des surfaces, et les propriétés d'élasticité.



Figure 7. Variations de la viscosité de cisaillement en fonction de la contrainte. Comparaison des résultats pour les trois matériaux étudiés.

On retrouve cet ordre pour ce qui est des propriétés d'élongation, voir figure 8.

Références.

[1] Mutusuddy B.C., Ford R.G. « Ceramic injection molding » Chapman and Hall UK (1995).

[2] Kowalski S. *Etude rhéologique d'un mélange de polymères et d'une poudre minérale pour injection basse pression* Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Limoges, France (2005).

[3] Coussot P., Leonov A.I., Piau J.M Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 46, 179-217 (1993).

[4] Bagley E. B. End corrections in the capillary flow of polyethylene, *J. Appl.Phys.*, 18 624-627 (1957).

[5] Cogswell F.N., Measuring the extensional rheology of polymer melts *Trans. Soc. Rheol.*, 16:3, 383-403 (1972)

[6] Binding D.M. An approximate analysis for contraction and converging flows, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 27, 173-189 (1988).

Dispersion et broyage de poudres d'oxydes dispersées dans des barbotines aqueuses

Houivet David, Bernard Jérôme, Haussonne Jean-Marie

LUSAC, UCBN, BP 78, 50100 Cherbourg-Octeville - david.houivet@unicaen.fr

Résumé : Notre démarche consiste, après avoir étudié les meilleures conditions de dispersion des barbotines par zêtamétrie et rhéologie, de conserver au cours du broyage un état de dispersion défloculé constant. Ceci est possible selon les cas, soit en maintenant la valeur optimisée du pH de la barbotine, soit par des ajouts de dispersants. Nous avons appliqué ce concept au mélangeage et broyage de poudres oxydes. Un premier support expérimental a été la synthèse par mélange de poudres puis frittage de compositions diélectriques de type (Zr,Sn)TiO₄ pour applications comme résonateurs micro-ondes pour le radiotéléphone. Ces concepts ont été également appliqués au mélange et broyage de MgO + TiO₂ afin de synthétiser MgTiO₃ pour des applications de condensateurs multicouches et nous l'avons également appliqué au broyage de poudres oxydes classiquement mis en œuvre : l'oxyde de titane TiO₂ et l'alumine Al₂O₃.

Mots-clé : Dispersion, broyage, poudres d'oxydes, rhéologie, potentiel zêta

1. Introduction

Le mélangeage et broyage des poudres est une étape essentielle de la technologie céramique. Des constatations réalisées aussi bien au laboratoire [1], [2] qu'en milieu industriel [3], ont permis de montrer l'importance du contrôle du comportement rhéologique au cours du broyage de barbotines d'oxydes en milieu aqueux. En effet, au cours du broyage, la création de nouvelles surfaces qui réagissent avec le milieu dispersant aqueux a pour conséquence de modifier les propriétés des barbotines, notamment leur pH et leur comportement rhéologique. La barbotine peut alors floculer et sa viscosité augmente. Ainsi l'efficacité du broyage peut très vite devenir nulle et une « prise en masse » de la barbotine dans le broyeur est parfois constatée. Nous allons montrer ici, à travers 3 études de cas comment le contrôle rhéologique d'une barbotine au cours du broyage peut permettre de maintenir un broyage efficace et obtenir des produits céramiques plus pures et plus performants.

2. Procédure expérimentale

Les barbotines étudiées sont des mélanges aqueux de poudres d'oxydes. Les paramètres d'ajustements sont, la charge en solide de 25 à 60 % en masse, le pH ajusté avec de l'ammoniaque ou de l'acide chlorhydrique, la concentration de dispersant. Le potentiel zêta de chaque poudre diluée a été mesuré en fonction du pH avec un zêtasizer 3000 Malvern couplé à un titrateur automatique. Le comportement rhéologique des barbotines a été enregistré, entre 0 et 1000 s⁻¹ en 50 points de mesure et un temps de stabilisation de la contrainte de 4s, avec un rhéométre Rheolab MC10 Physica. Les barbotines sont broyées par attrition avec un broyeur semi industriel à passage Dyno-mill KDL de marque WAB. Les surfaces BET des poudres ont été mesurées avec un appareil Flowsorb II 2300 Micromeretics après désorption d'une heure à 250°C.

3. Barbotines ZrO₂, TiO₂, SnO₂...

Les barbotines étudiées [4] sont des mélanges aqueux de poudres d'oxydes dans les proportions massique suivantes : ZrO_2 (37,8%), TiO_2 (38,5%), SnO_2 (23,7%) avec en ajout 1% de NiO et 2% de La₂O₃. Avant la mise en œuvre du broyage l'état de dispersion de ces barbotines est étudié par rhéologie et mesure du potentiel zêta.

La figure 1 présente pour chaque poudre les mesures de potentiel zêta effectuées en fonction du pH. Pour espérer obtenir une barbotine défloculée les potentiels zêta de chaque poudre doivent être de même signes et en valeur absolue supérieur à 20mV. Les pH basiques supérieurs à 10 apparaissent donc les plus favorables pour obtenir des barbotines défloculées.



figure 1: potentiel zêta des poudres en fonction du pH

Les comportements rhéologiques des barbotines ont été enregistrés, pour des charges solides de barbotines de

40, 50 (figure 2) et 60% en masse, en fonction du pH. Toutes les barbotines de charge 60%, les barbotines à 50% de pH inférieur à 10,5 et celles à 40% de pH inférieur à 10, présentent des comportements rhéologiques globalement rhéofluidifiants signe de barbotines floculées. En revanche, les comportements des barbotines à 40% de pH supérieur ou égal à 10 et à 10,5 pour celles à 50%, sont rhéoépaississants, signe de barbotines défloculées.



figure 2 : rhéogrammes des barbotines de charge solide 50% pour différents pH



figure 3 : viscosité des barbotines (mesurée pour un gradient de cisaillement de 60s⁻¹) en fonction du pH

La viscosité des barbotines à faible cisaillement est un paramètre à prendre en compte pour la réalisation du broyage par des méthodes d'attrition. En effet, la viscosité doit être faible si l'on veut pouvoir séparer la barbotine des agents de broyage qui sont en général de petites billes, sinon on s'expose à une «prise en masse» de la barbotine et des billes. La figure 3 présente, en fonction du pH et des charges en solide des barbotines, les valeurs de viscosité des barbotines pour un faible gradient de cisaillement de 60 s⁻¹. On remarque d'abord que la viscosité est liée à la charge en solide des barbotines : pour un pH donné, plus la barbotine est chargée et plus les valeurs de viscosité sont importantes. Ensuite, la variation de ces valeurs de viscosité est, encore une fois, non monotone avec le pH. Le maximum de viscosité, pour toutes les charges, se situe entre le pH 6 et 7. Pour les barbotines défloculées (pH>10 à 40% et pH>10,5 à 50%), les valeurs de viscosité sont très faibles malgré les fortes charges en solides, de l'ordre de 6 à 7 mPa.s à 60s⁻¹. De telles valeurs permettront le travail de broyage par

attrition, alors que des valeurs supérieures à 400 mPa.s, le rendent très difficile, voir impossible.

Quatre expériences de mélangeage broyage ont été réalisées avec le Dyno-mill. Le tableau 1 résume les conditions de charge en solide de barbotine, le pH initial et les types de billes employées pour chacune des quatre expériences.

Nom expérience	Dyno1	Dyno3	Dyno5	Dyno8
Charge en solide (%)	40	50	50	50
Quantité broyée (kg)	1,5	2	3	0,5
PH initial barbotine	10,5	11,2	10,8	11
	Zircone	Zircone	Zircon	Zircon
Type de billes	Ø 1,2-1,6	Ø 1,2-1,6	Ø 1,5-2,5	Ø 0,8-1,25
	mm	mm	mm	mm

tableau 1 : Différents lots de poudres broyés au Dyno-mill

Pour les expériences dyno1 et dyno3, les pH des barbotines a pu évoluer librement, comme le montre la figure 4, celui-ci diminue au cours du broyage entraînant l'évolution conjointe de la viscosité de la barbotine, figure 5. Il apparaît que la viscosité augmente quand la valeur du pH de la barbotine passe en dessous des valeurs limites que nous avons définies précédemment. Cette viscosité peut alors prendre une valeur supérieure de deux à trois ordres de grandeur, ceci se traduisant, dans la pratique, par la prise en masse de la barbotine dans le broyeur.



figure 4 : Evolution du pH des barbotines au cours du broyage avec le dyno-mill



figure 5 : Evolution de la viscosité au cours du broyage au dyno-mill

En revanche, pour les expériences dyno5 et dyno8, le pH a été maintenu en permanence au-dessus de cette barrière de floculation, c'est à dire 10,5 pour ces barbotines de charge en solide 50%. Il apparaît alors que la barbotine reste très fluide tout le temps du broyage avec une valeur de viscosité constante de l'ordre de 2 mPa.s à 60s⁻¹, le comportement restant lui aussi toujours rhéoépaississant.



figure 6 : Evolution de la surface spécifique BET au cours du broyage avec le dyno-mill

Les mesures des surfaces spécifiques BET, figure 6, mettent en évidence l'efficacité du broyage par l'augmentation de la surface des poudres. Il est remarquable, que pour les expériences dyno1 et 3, la surface augmente dans les premiers temps du broyage, jusqu'à 24 mn de broyage pour dyno1 et 35 mn pour dyno3, puis n'augmente que plus légèrement ou tend vers une valeur limite, alors que pour les expériences dyno5 et 8 la surface tend toujours à augmenter. Ceci est en étroite corrélation avec l'évolution de la viscosité au cours du broyage. Le broyage est efficace quand les barbotines sont défloculées avec des viscosités très faibles de quelques mPa.s. C'est le cas pour dyno5 et 8 tout au long du broyage et pour dyno1 et 3 jusqu'au temps correspondant au changement de comportement. Ensuite, quand la barbotine est floculée avec des viscosités fortes, l'effet de broyage et largement réduit, voir nul. La légère augmentation de surface après 50 mn de broyage pour dyno1 s'explique alors par la correction de pH effectuée à ce moment précis et qui a rendu la barbotine plus fluide.

On peut remarquer également une différence d'efficacité de broyage entre les expériences du a la différence entre les billes de broyage utilisées. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe suivant.

Le Dyno-mill s'est avéré être un broyeur bien plus efficace que les attritors traditionnels de laboratoire. Les poudres obtenues sont plus fines et les temps de broyage sont beaucoup moins importants. Les lots de poudres broyées ont permis d'obtenir des résonateurs céramiques avec de bonnes propriétés diélectriques et une grande homogénéité de ces propriétés dans un même lot.

4. Broyage de TiO₂

Afin de confirmer les observations précédentes des essais ont été réalisés sur des barbotines d'oxydes simples de TiO₂ [5]. L'oxyde de titane utilisé a une surface spécifique avant broyage de 8,6 m²/g. Les mesures de potentiel zêta en fonction du pH ont permis de trouver un point isoélectrique autour de pH 4. Le potentiel zêta à pH = 10 est de -30 mV, ce qui devrait être suffisant pour obtenir une bonne répulsion électrostatique entre les grains et ainsi avoir une barbotine défloculée. Ceci est confirmé par les enregistrements rhéologiques des barbotines aqueuses présentés figure 7. Avec un pH de 10, des barbotines très fluides pourront être mises en œuvre lors d'un broyage.



figure 7 : Comportement rhéologique des barbotines de TiO_2 , floculée à pH = 6 et défloculée à pH = 10

Nous avons préparé pour l'application au broyage au dyno-mill, quatre lots de barbotines aqueuses à 50 % en masse, en ajustant le pH de celles-ci à 10 avec une solution d'ammoniaque diluée. Les quatre lots ont été broyés avec des billes de natures et de tailles différentes comme il est indiqué dans le tableau 2

Type billes	SEPR E	R120S	TOSOH YTZ			
et taille	(Zirc	on)	(zircone	(zircone yttriée)		
	1,25-1,6 mm	0,8-1 mm	0,8 mm	0,4 mm		
Masse utilisée	574 g	584 g	901 g	955 g		
Usure constatée	4 g/H	1,9 g/H	1,4 g/H	2,5 g/H		

tableau 2 : Billes d'attrition utilisées dans le dyno-mill Au cours du broyage, le pH des barbotines a été mesuré et des ajouts réguliers de base (ammoniaque) concentrée ont été nécessaires pour maintenir le pH à la valeur initiale de 10, puisque celui-ci avait tendance à diminuer. Des prélèvements réguliers, au cours du temps, ont été caractérisés par rhéologie. On peut ainsi constater, figure 7, que du fait du maintien du pH de la barbotine, le comportement rhéologique de celle-ci reste quasi-constant au cours du broyage.

L'efficacité du broyage au cours du temps peut-être évalué par les mesures de la surface spécifique des poudres issues des prélèvements des barbotines. La figure 8, montre bien l'augmentation continue de la surface BET des poudres broyées avec le temps. Ainsi tant que la barbotine reste défloculée l'efficacité du broyage est constante.

On remarque également la taille des billes de broyage est très importante car plus elles sont petites et plus l'efficacité du broyage est importante. On peut supposer que c'est la taille, plus que la nature des billes qui est le paramètre important puisque les expériences réalisées avec les billes en zircon (ZrSiO₄) et en zircone yttriée de diamètre 0,8 mm sont comparables alors que les densités des billes sont différentes. Les masses de billes mises en œuvre dans le broyeur, pour le même volume de 240 mL de billes, sont respectivement de 584g et 901g. Ceci est en accord avec le mode de broyage par attrition, les poudres sont réduites par cisaillement et non par choc. C'est donc le nombre de points de cisaillement, lié au nombre de billes et donc à leur taille qu'il faut prendre en compte plutôt que la masse des billes.



figure 8 : Evolution de la surface spécifique BET du TiO₂ au cours du broyage pour 4 expériences réalisées avec des billes d'attrition différentes

On a obtenu avec de tels broyages des poudres ultrafines de TiO_2 de 32 m²/g, soit d'un diamètre équivalent à 50nm.

5. Mélangeage de MgO et TiO₂

Le but ici est d'obtenir un mélange intime des deux oxydes afin de former par chamottage le composé MgTiO₃ pur [5], pour l'employer par suite comme poudre dans la synthèse de condensateurs diélectriques multicouches. Les poudres utilisées correspondent à de l'oxyde de magnésium léger MgO et TiO₂ anatase. Dans l'eau MgO se transforme en hydroxyde, son potentiel zêta reste proche de 0 sur la gamme de pH 8,5 à 12 et pour pH<8,5 il se dissout. Il apparaît donc qu'il ne sera pas possible d'obtenir une dispersion de ces poudres par simple répulsion électrostatique. Nous avons utilisé alors un dispersant le Dolapix. La figure 9 alors l'évolution montrent du comportement rhéologique de barbotine de charge solide à 25% en masse en fonction d'ajout de dispersant et l'importance que celui-ci peut avoir, figure 10, puisque c'est seulement dans les cas ou la barbotine reste défloculée

au cours du broyage que l'on peut obtenir le composé MgTiO₃ pur après chamottage.



figure 9: Viscosité d'une barbotine MgO/TiO_2 à 25% en masse en fonction du volume de dispersant ajouté.



figure 10: Diffractogramme de deux poudres chamottées : a) avec comportement rhéoépaississant au cours du broyage. b) comportement rhéofluidifiant au cours du broyage.

6. Conclusions

Nous avons montré qu'il était très important de garder une barbotine bien dispersé, soit par contrôle de son pH, soit par ajout de dispersant, au cours d'un broyage. Cette barbotine présente alors un comportement plutôt rhéoépaississant et de faible valeur de viscosité. Toute l'énergie du broyeur pourra alors être transmise aux billes pour casser les grains de poudres par cisaillement. Alors que, dans le cas d'une barbotine floculée, une grande partie de l'énergie du broyeur ne sert qu'à agiter un liquide visqueux et à casser les floculats ce qui rend le broyage inefficace.

[1] Perrot-Sipple F., thèse de doctorat, université de bourgogne, (1999)

[2] Houivet D., Vallar S., El fallah J., Haussonne J.M., J. Eur. Cearm. Soc., 19, pp 1095-1099 (1999)

[3] Shi N., Napier-Munn T.J., Int. J. Miner. Process., 65, 125-140 (2002)

[4] Houivet D., El Fallah J., Haussonne J.M., J. Am. Ceram. Soc., 85,2, 321-328 (2002)

[5] Houivet D., Bernard J., Haussonne J.M., proceedings colloque de la poudre au matériau massif, Albi (2003)

Comportement rhéologique et stabilité des pâtes cimentaires

J. Yammine, M. Chaouche et M. Moranville

Ecole Normale Supérieure de Cachan – Laboratoire de Mécanique et Technologie.

Résumé : Nous présentons des résultats expérimentaux concernant le comportement rhéologique et la stabilité des pâtes cimentaires. En particulier, nous considérons l'influence des ajouts minéraux granulaires (fillers) et des adjuvants organiques (superplastifiants) sur les propriétés rhéologiques en cisaillement ainsi que sur la résistance par rapport à la séparation fluidegranulats en utilisant l'essai d'écrasement. L'objectif est d'améliorer les propriétés rhéologiques menant à une meilleure ouvrabilité (homogénéité, déformabilité et cohésion) du béton pour l'obtention des propriétés d'autoplaçance. Pour cela, on fait varier la concentration volumique en grains ainsi que leur distribution granulaire.

Les tests d'écrasement sont effectués en insérant la pâte entre deux disques se rapprochant à vitesse contrôlée. Si lors de la compression la pâte restait homogène, la force normale se comporterait suivant la loi de Scott sachant que son comportement rhéologique est du type Herschel-Bulkley. Nous considérons que l'on a un blocage lorsque la réponse en force normale s'écarte de la loi de Scott. Le blocage peut être attribué à une séparation fluide-granulats par filtration. L'étude de la transition entre les deux différents régimes de comportement en compression nous permet de déterminer la relation entre les propriétés géométriques de la phase granulaire (taille moyenne et polydispersité des différents constituants), le comportement rhéologique (consistance et indice de fluidité) de la pâte et sa stabilité par rapport au ressuage lors d'un écoulement dans un espace confiné.

Mots-clé : pâtes cimentaires, propriétés rhéologiques, stabilité, écrasement.

1. Introduction

Les bétons à hautes performances possèdent des propriétés mécaniques et de durabilité uniques permettant la construction d'ouvrages remarquables tels que le Viaduc de Millau. Cependant, leur mise en oeuvre est souvent problématique à cause de leur viscosité relativement élevée. L'un des objectifs des recherches actuelles sur ces matériaux est l'amélioration de leurs propriétés rhéologiques pour aboutir à des bétons de hautes performances auto-placants. Cela passe par un choix judicieux en composition et en nature des additions organiques et minérales. Les adjuvants polymères sont des tensio-actifs qui s'adsorbent sur les grains de ciment et augmentent ainsi la fluidité des pâtes cimentaires suite une défloculation par répulsion stérique à et électrostatique [1]. Pour limiter le phénomène de ségrégation et de sédimentation, dans la pratique on intègre des particules fines pour optimiser la distribution granulaire du réseau solide [2] et améliorer les propriétés d'ouvrabilité. L'objectif est donc d'étudier l'influence de ces constituants sur le comportement rhéologique à l'état stationnaire et la stabilité des suspensions vis-à-vis du blocage sous écoulement.

2. Partie expérimentale

2.1 Matériaux

La pâte de référence est composée de : Eau (335,6ml) + ciment HTS 52,5 du Teil (1000g) + superplastifiant. On additionne ou substitue x% en masse de ciment par des fillers. Sont reportés dans le Tableau 1 toutes les formulations considérées dans notre étude. Les adjuvants organiques utilisés sont l'Optima100 (Di-phosphonates Ethoxylés), l'Optima175 (Polycarboxylates + Diphosphonates Ethoxylés) et l'ONS2000 (de composition inconnue).

constituant	ciment du Teil	eau	Optima 175	ONS 2000	craie	filler calcaire	filler silico- calcaire	cendre volante	fumée de silice
quantité	1000g	336mL	1,40%	0,20%	2%; 5%; 10%; 20%; 30%				
D _{moy} (µm)	20	-	-	-	2	30	10	20	0,5
Tableau 1: Formulation des pâtes étudiées et diamètre moven									

Tableau 1: Formulation des pâtes étudiées et diamètre moyen des phases granulaires.

2.2 Détermination des paramètres rhéologiques

Les mesures sont effectuées avec un rhéomètre commercial (Rheologica Stresstech), équipé d'une cellule de mesure à cylindres coaxiaux dont le gap est de 2mm. Pour déterminer les paramètres rhéologiques, l'échantillon est soumis à un cycle de rampe de taux de cisaillement allant de 0,015 s⁻¹ à 300 s⁻¹ jusqu'à l'état stationnaire.

2.2 Mesure de la stabilité

Les conditions d'écoulement et de blocage sont considérées lors d'un écoulement d'écrasement. Les

essais sont effectués à déplacement imposé à l'aide d'une machine de compression simple MTS 5T.



Figure 1: schéma du dispositif de l'essai de compression.

Pour chaque vitesse de compression donnée (0,1; 1; 10 et 100 mm/min), la réponse en force normale évolue en fonction de l'épaisseur de pâte en partant de 3mm jusqu'à atteindre la taille des particules (environ 60µm).

3. Résultats et discussions

3.1 Comportement à l'état stationnaire

Les rhéogrammes des pâtes pour une substitution de 10% de fillers avec Optima175 sont représentés sur la Figure 2. L'ajustement avec la loi d'Herschel-Bulkley est illustré sur la Figure 3.



Figure 2: Rhéogramme des pâtes pour différents fillers.



Figure 3: Comportement rhéologique des pâtes aux 'faibles' taux de cisaillement pour différents fillers.



Figure 4: Décomposition en 4 parties distinctes du comportement des pâtes cimentaires en fonction de la vitesse de cisaillement.

Les rhéogrammes peuvent être décomposés en 3 parties distinctes (Figure 4):

- Pour des taux de cisaillement relativement faibles, le comportement des pâtes est celui d'un fluide à seuil en loi de puissance. Dans cette gamme de vitesse (Figure 3), le comportement rhéologique est décrit par le modèle d'Herschel-Bulkley :

$$\sigma = \sigma_{y} + k\dot{\gamma}^{n} \tag{1}$$

Où σ_y est la contrainte seuil, k la consistance et n l'indice de fluidité. Comme attendu le comportement est rhéofluidifiant (n<1) est et peut être expliqué par une défloculation des agrégats sous cisaillement.

- Pour des taux de cisaillement intermédiaires, le comportement des pâtes est approximativement Newtonien : la défloculation de la suspension peut être complète. Du moins, une rupture des flocs plus petits n'est pas détectable avec ces mesures.

- Pour des taux de cisaillement relativement élevés, les pâtes deviennent rhéoépaississantes. Il s'agit d'un comportement typique des suspensions granulaires non floculées, généralement attribué au problème de dilatance. Il reste pourtant difficile à distinguer dans le cas du filler silicocalcaire (Figure 2). Aller à des taux de cisaillement plus élevés pour l'observer risquerait de créer des artéfacts dus aux effets inertiels.

3.2 Stabilité des pâtes cimentaires

Les mesures rhéologiques précédentes montrent que les pâtes de ciment ont un comportement rhéologique en loi de puissance avec un seuil d'écoulement. Si lors de la compression la pâte restait homogène, la force normale en écrasement se comporterait selon la loi de Scott [4] :

$$F = 2\pi \left(\frac{2m+1}{m}\right)^m \frac{1}{m+3} \frac{A}{\sqrt{2}^{m-1}} \frac{U^m}{h^{2m+1}} R^{m+3}$$
(2)

U étant la vitesse de compression, R le rayon du poinçon, h l'épaisseur instantanée de la pâte, A la consistance de la pâte et m son indice de fluidité (A et m sont des paramètres intrinsèques déterminés précédemment en rhéométrie). Lorsque l'ajustement par la relation de Scott s'écarte des points expérimentaux, on suppose qu'on a blocage entre grains pour une épaisseur donnée. Cela illustré sur les figures 5a et 5b Partant de cette hypothèse, on détermine des diagrammes d'ouvrabilité représentant les zones où la pâte s'écoule comme un fluide homogène et celles où on a une séparation fluide-granulats (Figures 6a et 6b).





Figure 5: Courbes d'effort normale en fonction du déplacement pour 0,1mm/min avec OPTIMA175 : pour (a) 10% de craie additionnée et (b) 30% de craie additionnée.

Le domaine d'ouvrabilité (Fig. 6a) des pâtes de ciment auxquelles on a additionné de la craie (avec OPTIMA175) à différentes concentrations montre que l'ajout de fillers entraîne une amélioration notable de l'ouvrabilité des pâtes. Celles-ci deviennent plus visqueuses, mais permettent de s'écouler de façon stable sans séparation fluide-solide. En effet, pour une concentration de 30% en craie, l'épaisseur de blocage est de l'ordre de la taille des grains de ciment. Par contre, une substitution croissante du ciment par de la fumée de silice (avec ONS2000) (Fig. 6b) montre que de la fumée de silice substituée au ciment entraîne une diminution de l'ouvrabilité de la pâte. Cette perte d'ouvrabilité pourrait résulter d'une incompatibilité chimique entre la fumée de silice et l'ONS2000.





Figure 6: diagrammes d'ouvrabilité montrant l'influence de l'ajout de craie (a) et de fumée de silice (b).

4. Conclusions

Nous avons montré que le comportement rhéologique à l'état stationnaire des pâtes cimentaires peut être décrit par un modèle d'Herschel-Bulkley. Cependant les paramètres rhéologiques (indice de fluidité et

consistance) dépendent de la gamme des taux de cisaillement. Pour des taux de cisaillement croissants, le matériau est rhéofluidifiant, Newtonien puis rhéoépaississant.

L'ajout de certains fillers dont la granulométrie est assez fine permet de diminuer la perméabilité des pâtes améliorant ainsi son ouvrabilité.

5. Références bibliographiques

[1] R. J. Flatt. Polymeric dispersants in concrete'. Polymers in Particulate Systems : Properties and Applications. Marcel Dekker, 247–294, 2001.

[2] F. de Larrard and T. Sedran. Mixture-proportioning of highperformance concrete. *Cement and Concrete Research*, 32:1699–1704, 2002.

[3] C. Atzeni, L. Massida and U. Sanna Comparison between Rheological Models for Portland Cement Pastes. *Cement and Concrete Research*, 15 :511–519, 1985. Wiley, New York, 1987.

[4] R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager, 'Dynamics of polymeric liquids'. Wiley, New York, 1987.

COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DE NOUVEAUX NANOCOMPOSITES A BASE D'HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDL)

Sophie COMMEREUC⁽¹⁾, Abdallah ILLAIK⁽²⁾, Fabrice LEROUX⁽²⁾, Cyril VUILLERMOZ, <u>Vincent VERNEY</u>⁽¹⁾,

 (1) Laboratoire de Photochimie Moléculire et Macromoléculaire – CNRS UMR 6505
(2) Laboratoire des Matériaux Inorganiques – CNRS UMR Université Blaise Pascal Les Cézeaux
63177 AUBIERE Cedex

Résumé : L'atout des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) par rapport aux argiles cationiques communément employées dans les nanocomposites est la présence de groupements hydroxyles en grand nombre. L'idée novatrice est d'employer un monomère tensioactif le sulfopropylméthacrylate (SPMA) et le 4[12-(methacryloylamino)dodecanoylamino]benzènesulfonate (MADABS) afin de rendre organophile les plaquettes d'HDL, mais aussi dans le but d'augmenter les interactions avec la matrice polymère. Des nanocomposites ont été préparés par polymérisation radicalaire in situ du styrène après dispersion de différents taux de charge hybride compatibilisée (SPMA/HDL, de 3 à 15% en masse). L'état de dispersion de ces mélanges varie selon le taux de charge d'un état nanocomposite intercalé à exfolié. Le comportement rhéologique de ces nanocomposites a été étudié en viscoélasticité à l'état fondu en mode dynamique. Un balayage en contrainte permet d'évaluer l'impact de la charge sur l'étendue du domaine de viscoélasticité linéaire, variable selon le taux d'incorporation. La superposition des données pour les différents systèmes semble indiquer que la structure à l'état fondu n'est pas affectée par la présence de charge SPMA/HDL. Cependant, un traitements des résultats selon la représentation de Cole-Cole met en évidence un effet de nanocharges à partir d'un taux critique d'incorporation de la charge hybride. Une modification très importante du comportement rhéologique est mise en évidence avec le MADABS/HDL comme charge. Une discussion sur la base des interactions matrice polymère (polystyrène)/ charge hybride sera proposée en relation avec l'état de dispersion des nanocomposites évalué par ailleurs par DRX.

Mots-clé : nanocomposites, viscoélasticité, Cole-Cole

1. Introduction

Au début des années 1990, des chercheurs de la compagnie Toyota ont montré la très forte amélioration des propriétés mécaniques de nanocomposites formés d'une matrice polymère et d'une dispersion d'argile agissant comme renfort minéral [1, 2]. Le bénéfice de cette association s'étend même à des propriétés de perméabilité aux gaz et aux propriétés d'ignifugation. Depuis, les recherches se sont intensifiées et diversifiées tant sur la nature des polymères nanocomposites que sur les domaines d'application. Les argiles utilisées comme charge de polymère sont principalement des argiles cationiques de source naturelle, toutefois des études récentes montrent l'intérêt des argiles anioniques ou plus communément appelées matériaux de type hydrotalcite ou bien encore hydroxydes doubles lamellaires [3-7].

Les matériaux HDL sont des édifices lamellaires inorganiques présentant des capacités d'échange anionique fortes. Les nombreux choix possibles quant à la nature des anions interlamellaires ainsi que celle des cations du feuillet en font des matériaux "à la demande" dont les propriétés sont déjà exploitées dans les domaines de l'environnement et de la santé [8, 9].

Dans le domaine des polymères nanocomposites, la charge minérale HDL doit être organophile pour permettre sa dispersion dans le polymère. Des tensioactifs sont généralement utilisés, tel que le dodécylsulfate. Cependant, avant à l'esprit que la molécule organique compatibilisante est le trait d'union entre la charge minérale et le polymère et pour une meilleure immobilisation et dispersion possibles, nous avons opté pour des monomères tensio-actifs. Cette utilisation de charge réactive, nouvelle dans le cas des matériaux HDL, est commune pour certains polymères comme les époxydes, pour lesquels les cycles époxydes réagissent avec des groupements amino terminaux, par exemple d'un polyoxypropylène diamine, lors de l'addition amineépoxyde. Deux monomères tensio-actifs ont été choisis, tous deux présentant une tête polaire sulfonate et une fonction polymérisable, la longueur des molécules est différente ; le sel de potassium 3-sulfopropyle methacrylate (SPMA) et le sel acide de 4[12(methacryloylamino)dodecanoylamino]benzènesulfonate (MADABS).

Après la caractérisation des matériaux hybrides, nous présenterons leur incorporation dans le polystyrène, la polymérisation en masse a été choisie pour la préparation des polymères nanocomposites. Pour un même taux de charge, les propriétés rhéologiques des deux polymères nanocomposites PS : $Zn_2Al/SPMA$ et PS : $Zn_2Al/MADABS$ seront comparées

2. Techniques expérimentales

2.1 Préparation des charges et des polymères chargés

Les matériaux de type hydrotalcite sont préparés par la méthode dite de coprécipitation [10]. Les nanocomposites $Zn_2Al/monomère$ tensio-actif : PS sont préparés par polymérisation en masse en utilisant le BPO comme initiateur (0.1% wt) et du styrène distillé [11]. Au cours de ce travail, des taux de 5%, 10% et 15% en masse sont utilisés pour la charge hybride. Expérimentalement, ce dernier est mélangé à un volume de styrène sous ultrasons à température ambiante, puis l'ensemble est placé sous atmosphère d'azote à une température de 90°C pendant 24 heures. Un séchage (traitement thermique) supplémentaire est effectué à 60°C sous vide.

2.2 Techniques de caractérisation

Les analyses élémentaires (H, C, S, Zn and Al) sont réalisées au Centre d'Analyse de Vernaison du CNRS par ICP / AES. Les diagrammes des rayons X sur poudre sont obtenus sur un diffractomètre Siemens D501 en géométrie Bragg Brentano équipé d'un monochromateur Cu K $_{\alpha}$. Les conditions d'enregistrement sont : domaine angulaire en 2 θ range 2 - 70°, pas de 0.08° (2 θ), et un temps de comptage de 4s, pour le domaine angulaire 1- 15 °, les fentes sont rétrécies, le pas est de 0.03° et le temps de comptage de 60s.

Les masses moléculaires ont été mesurées par GPC à l'aide d'un chromatographe Waters en utilisant le THF comme solvant et une détection UV à 254 nm.

Les propriétés rhéologiques ont été mesurées à différentes températures (180, 200, 220 et 240°C) à l'aide d'un spectromètre mécanique à contrainte imposée StressTECh Rheologica. Les mesures ont été réalisées en géométrie plan-plan (diamètre 10 mm, entrefer de l'ordre de 1 mm) et en mode périodique à des fréquences comprises entre 10^{-2} et 10^{+2} rad/s. Dans tous les cas, le domaine de viscoélasticité linéaire a été validé.

3. Résultats

Les analyses chimiques des charges hybrides sont en accord avec les proportions utilisées lors du procédé de coprécipitation, à savoir les compositions suivantes $Zn_2Al/SPMA: Zn_{0.66}Al_{0.33}(OH)_2\ (SPMA)_{0.33}$. 2.4 H₂O et $Zn_2Al/MADABS: Zn_{0.66}Al_{0.33}(OH)_2(MADABS)_{0.33}$. 1.9 H₂O. Le rapport Zn sur Al de 2 est respecté, ainsi que la teneur en anion organique.

Les diagrammes de rayons X sur poudre sont caractéristiques de matériaux de type HDL monophasés (Fig. 1). La distance interlamellaire pour les matériaux hybrides Zn₂Al/SPMA et Zn₂Al/MADABS est de 1.869 et 3.518 nm, respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec la présence des monomères tensio-actifs dans l'espace interfoliaire et disposés de façon perpendiculaire aux feuillets hydroxylés [12].

Le nombre de pics harmoniques est important, les informations sur l'ordre intrafeuillet sont, quant à elles, données par la position des pics de diffraction (hk0). La structure des phases HDL est généralement décrite à partir d'une maille hexagonale, la position du pic de diffraction (110) est alors reliée au paramètre de maille *a* par la relation a = 2*d(110), cette valeur nous renseigne sur le rapport cationique Zn : Al [13]. La position du pic de diffraction (110) est semblable dans les deux cas et corrobore un rapport Zn : Al de 2.



Fig. 1 Diagramme des rayons X des phases HDL hybrides, (a) $Zn_2Al/SPMA$ et (b) $Zn_2Al/MADABS$.

Les masses moléculaires des polymères nanocomposites sont reportées dans le tableau suivant :

Référence	Mw	Mn	Ip
PS	191 000	55 000	3,5
PS:Zn ₂ Al/SPMA 95 :5	187 000	59 000	3,2
PS:Zn ₂ Al/SPMA 90 :10	171 000	47 000	3,6
PS:Zn ₂ Al/SPMA 85 :15	192 000	55 000	3,5
PS:Zn ₂ Al/MADABS 90 :10	158 000	52 900	3,03

Table 1 : Masses moléculaires moyennes en poids et en nombre en g/mole et indices de polydispersité des échantillons utilisés

Les films de polymère nanocomposite obtenus après pression à chaud (pression : 200 bars, T = 200°C, t = 1 min) sont caractérisés par la diffraction des rayons X (Fig. 2). Dans les deux cas, une large contribution est observée vers $2\theta = 20^{\circ}$, elle est attribuée à l'état semi cristallin du polystyrène. Les deux polymères nanocomposites présentent une structure intercalée, puisque des pics de diffraction harmoniques sont observés. Par rapport aux distances interlamellaires initiales des matériaux hybrides, la distance observée pour les polymères nanocomposites est augmentée. Légèrement augmentée pour PS : Zn₂Al/SPMA puisque sa valeur passe de 1.869 à 2.333 nm, cette distance est fortement dilatée pour PS : Zn₂Al/MADABS, passant de 3.518 à 4.827 nm.

L'augmentation de l'espace interlamellaire correspond à une diffusion des chaînes du PS, et doit s'interpréter par une interaction *active* entre le polymère et la charge hybride.



Fig. 2 Diagramme des rayons X des polymères nanocomposites (a) PS : $Zn_2Al/SPMA$ et (b) PS : $Zn_2Al/MADABS$. Un enregistrement aux bas angles est ajouté pour PS : $Zn_2Al/MADABS$.

La figure 3 représente l'évolution du module de conservation G' avec la fréquence de sollicitation pour différentes concentrations de nanocharges.



Fig. 3 Module de conservation (G') en fonction de la fréquence à T=200°C pour différentes concentrations de charges SPMA.

Un tel comportement est caractéristique d'interactions fortes de la charge avec la matrice. Le polymère nanocomposite chargé à 5% de SPMA ne présente quasiment pas de différences de comportement avec le PS pur. Par contre au-delà de 10%, une forte augmentation de module est observée avec apparition d'une tendance à un sous plateau vers les basses fréquences.

La représentation dans le plan complexe montre clairement que pour un taux de SPMA de 10% la viscosité est pratiquement multipliée par un facteur 3 et par un facteur 10 pour le taux de 15%. Un tel comportement est cohérent avec les données de la littérature [14-16]. Aux basses fréquences, la représentation dans le plan complexe permet de mettre en évidence la dérive à l'arc de cercle typique d'une distribution de Cole et Cole.



Fig. 4 Diagramme de Cole-Cole à T=200°C pour différentes concentrations de charges (5, 10 et 15%) PS : $Zn_2Al/SPMA$

Si l'on s'intéresse au MADABS comme charge active, le comportement viscoélastique se trouve complètement changé. Tout d'abord, il faut noter une très forte augmentation des modules viscoélastiques (environ multiplié par un facteur 1000). La représentation dans le plan complexe (figure 5) montre alors une variation linéaire de la composante visqueuse (η ') en fonction de la composante imaginaire (η ").



Fig. 5 Diagramme de Cole-Cole à T=200°C, échantillon PS : $Zn_2Al/MADABS 10\%$

Un tel comportement est caractéristique d'un état gel structuré formé au sein du matériau entre la matrice et la charge active.

4. Conclusion

L'utilisation de charges mixtes type HDL offre l'avantage de pouvoir envisager une fonctionnalisation physico chimique de la nanocharge. Au vu des résultats de viscoélasticité, il est clair que la nature physico chimique de la charge joue un rôle important dans la structuration du réseau macromoléculaire. En effet, si l'on compare les augmentations de distance interlamellaire entre la charge hybride seule et le nanocomposite, le différentiel est beaucoup plus important dans le cas du MADABS (3.518 \rightarrow 4.827 nm) que pour le SPMA (1.869 \rightarrow 2.333 nm). Les distances interfeuillets obtenues (de l'ordre de la cinquantaine d'Angstroems) deviennent compatibles avec des échelles de grandeur de dimension macromoléculaire et permettent ainsi une meilleure interpénetration des chaînes et une plus grande structuration du réseau obtenu. Les développements de ce travail seront réalisés en faisant varier le taux de charge active Zn₂Al/MADABS et en établissant les courbes maîtresses d'écoulement afin d'élargir vers les basses fréquences les comportements observés.

Références

[1] O. Kamigaito, M. Kawasumi, M. Hohzaki, Y. Kojima, et A. Okada, US Patent. 4810743 (1993)

[2] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, et O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. A* 31, 2493 (**1993**)

[3] W. Chen and B. Qu, Chem. Mater. 15, 3208 (2003)

[4] W. Chen, L. Feng, and B. Qu, Chem. Mater. 16, 368 (2004)

[5] F.R. Costa, M. Abdel-Goad, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, *Polymer* 46, 1601 (2005)

[6] H.-B. Hsueh, and C.-Y. Chen, Polymer 44, 1151 (2003)

[7] F. Leroux, J. Nanoscience and Nanotechnology, 6, 303, (2006)

[8] F. Leroux et C. Taviot-Guého, J. Mater. Chem. 15, 3628-3642, (2005)

[9] T. Hibino, C. Forano, F. Leroux, C. Taviot-Guého, Clays Handbook Ed. F. Bergaya, Theng and Lagaly, Chap. 13, Elsevier - ISBN 0-08-044183-1 (**2006**)

[10] S. Miyata, Clays Clay Miner. 31, 305, 1983

[11] F. Leroux, L. Meddar, S. Morlat-Thérias, B. Mailhot, J.-L. Gardette, *Polymer*, 46, 3571, **2005**

[12] C. Roland-Swanson, J.-P. Besse et F. Leroux, *Chem. Mater.*, 16, 5512-5517, **2004**

[13] F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chauvière, C. Forano and J.-P. Besse, *J. Mater. Chem.*, 11, 105-112, **2001**

[14] L. Xu, S. Reeder, M. Thopasridarhan, J. Ren, D.A. Shipp, R. Krishnamoorti, *Nanotechnology*, 16, S514-S521, **2005**

[15] J. Zhao, A.B. Morgan, J.D. Harris, *Polymer*, 46, 8641, 2005

[16] F.R. Costa, M.A. Goad, U. Wagenknecht, G. Heinrich, *Polymer*, 4447-4453, 2005

Comportement rhéologique de nanocomposites polypropylene/argile en cisaillement transitoire. Expérimentations et modèles

W. Lertwimolnun, B. Vergnes

CEMEF, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

G. Ausias,

LG2M, Université de Bretagne Sud, Rue de Saint Maudé, BP 92116, 56321 Lorient Cedex, France

P.J. Carreau

CREPEC, Ecole Polytechnique, CP 6079, Succ. Centre Ville, Montréal, H3C 3A7, QC, Canada

Résumé : Nous avons caractérisé les régimes transitoires de contraintes, lors d'écoulements en géométrie plan-plan à vitesse de cisaillement imposée, pour des nanocomposites polypropylène/argile modifiée. On impose d'abord un écoulement "aller", pendant un temps déterminé, puis après un temps de repos fixé, un écoulement "retour" dans les mêmes conditions. Nous avons observé des dépassements (overshoot) de contraintes pour les écoulements "aller", ainsi que pour les écoulements "retour", mais seulement après un certain temps de repos. L'amplitude de ces dépassements augmente avec le temps de repos, mais ils se produisent à la même déformation, voisine de 1,7. Ils dépendent de la structure du nanocomposite, en particulier du niveau d'exfoliation de l'argile.

Deux modèles théoriques, initialement développés pour les suspensions colloïdales et les suspensions de fibres, ont été testés pour décrire ces phénomènes. Les dépassements de contrainte sont bien prédits par le premier modèle, et expliqués par les effets opposés de déstructuration pendant l'écoulement et de réorganisation de la structure pendant le repos. Par contre, la décroissance de la contrainte et sa stabilisation sont trop rapides. Le modèle de suspension de fibres décrit aussi très bien les dépassements de l'écoulement "aller", mais il n'incorpore aucun effet du temps de repos. Une modification de ce modèle a été proposée, qui peut prédire qualitativement la désorientation des particules, mais avec une cinétique trop lente par rapport aux résultats expérimentaux.

Mots-clé : Nanocomposites, Comportement transitoire, Modélisation, Suspension.

1. Introduction

Les nanocomposites polypropylène/argile font l'objet de nombreuses études, en raison des propriétés intéressantes qu'ils sont capables de fournir lorsque les feuillets d'argile sont correctement exfoliés. Nous nous sommes attachés à étudier l'influence des conditions de mise en forme la structure et la morphologie sur des nanocomposites obtenus à la fois en mélangeur interne et en extrudeuse bi-vis [1-3]. Nous nous intéressons ici au comportement rhéologique dans le domaine des grandes déformations et de la viscoélasticité non-linéaire. En effet, ce type de mesure permet de mettre en évidence des comportements spécifiques de ces matériaux, liés à la possibilité qu'ont les feuillets et les cristallites (amas de feuillets) de s'orienter sous l'effet d'un écoulement. Nous allons dans un premier temps présenter les principaux résultats expérimentaux obtenus, puis nous montrerons comment il est possible de décrire plus ou moins fidèlement ces des effets. en utilisant modèles théoriques développés initialement pour des suspensions colloïdales ou des suspensions de fibres.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux utilisés

Les matériaux testés sont issus à la fois du mélangeur interne et de l'extrudeuse bivis. Il s'agit de nanocomposites obtenus par mélange à l'état fondu de polypropylène (homopolymère PPH 5060, Atofina) et d'argile organophile (Cloisite[©] 20A, Southern Clay Products), compatibilisés avec un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA Orevac CA100, Arkema). Nous avons montré [2] qu'il était possible, à taux d'argile organophile constant (5%), de faire varier l'état de dispersion (niveau d'exfoliation) en jouant simplement, à condition opératoire fixée, sur le taux de PP-g-MA. Nous avons donc choisi trois produits réalisés au mélangeur interne de formulation 90/5/5, 80/15/5 et 65/30/5 (rapport PP/PP-gMA/argile, exprimé en % massique), notés par la suite IM 90/5/5, IM 80/15/5 et IM 65/30/5. Nous y avons ajouté un échantillon de composition 80/15/5, réalisé en extrudeuse et présentant une meilleure exfoliation que celui de même composition préparé au mélangeur (noté TS 80/15/5).

2.2. Protocole expérimental

Tous les essais ont été effectués sur un rhéomètre à déformation imposée (Rheometrics RMS 800), en configuration plan-plan, avec des outils de 25 mm de diamètre et un entrefer de 1 mm. La température est de 180°C, avec un balayage d'azote pour éviter toute dégradation. Le protocole utilisé est directement inspiré des essais de Solomon et al. [4] : l'échantillon est d'abord cisaillé à 0,1 s⁻¹ pendant 300 s (déformation maximale de 30). Puis la rotation est stoppée et le produit est laissé au repos pendant un temps donné (entre 1 et 1200 s). Ensuite, l'écoulement est redémarré, dans les mêmes conditions $(0,1 \text{ s}^{-1} \text{ pendant } 300 \text{ s})$, mais dans la direction opposée. La Figure 1 présente la réponse typique en contrainte fonction de la déformation, pour les écoulements "aller" réalisés sur différents échantillons du même matériau (TS 80/15/5) pour lesquels on a fait varier le temps de repos (un nouvel échantillon a été utilisé à chaque essai). On constate tout d'abord que, dans ces conditions de faible cisaillement, la matrice (PP/PP-g-MA) ne présente aucun pic de contrainte. Par contre, celui-ci est systématiquement observé sur tous les nanocomposites. Le pic se situe autour d'une déformation de 1,7, ce qui est similaire aux résultats de Solomon et al. [4] sur le même type de nanocomposite.



Fig. 1. Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour des écoulements "aller" (échantillon TS 80/15/5). Le temps indiqué correspond au temps de repos avant l'écoulement "retour".

Bien entendu, ces essais d'écoulement "aller" ne sont pas influencés par le temps de repos qui les suit. La bonne cohérence des différentes courbes est donc un excellent indicateur de la reproductibilité de ce type d'essai.

Les résultats concernant les écoulements "retour" de ces mêmes essais sont présentés Figure 2. Dans ce cas, on constate que les pics de contrainte sont très dépendants du temps de repos laissé à l'échantillon. Pour les temps courts (1 et 100 s), on n'observe aucun pic. Le pic se développe ensuite en fonction

du temps de repos, entre 300 et 1200 s. Pour le temps le plus long, la valeur du pic est semblable à celle mesurée pour l'écoulement "aller" (autour de 1100 Pa). Pour de grandes déformations (supérieures à 10), les différentes courbes convergent vers un plateau unique, correspondant à l'état stationnaire. Tous ces résultats (tendances et ordres de grandeur) sont en accord avec ceux de Solomon et al. [4].



Fig. 2. Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour des écoulements "retour" (échantillon TS 80/15/5). Le temps indiqué correspond au temps de repos avant l'écoulement "retour".

3. Résultats expérimentaux

Le pic de contrainte de l'écoulement "aller" et la recouvrance progressive de la structure avec le temps de repos peuvent être attribués à deux phénomènes. A l'état initial, les feuillets ont une orientation isotrope et ils forment, au sein de la matrice, un réseau structuré. Quand l'échantillon est cisaillé, ce réseau est détruit et les feuillets très anisotropes s'orientent progressivement dans la direction de l'écoulement. Ceci explique le pic de contrainte et la stabilisation une fois que tous les feuillets ont été orientés, comme cela s'observe aussi, par exemple, pour les suspensions de fibres [5]. Après un temps de repos court, les feuillets ont gardé leur orientation et, par conséquence, l'écoulement "retour" ne présente plus aucun pic. Par contre, si le temps est suffisamment long, les feuillets tendent à perdre leur orientation, retournent à une distribution isotrope et reforment une structure de réseau. En conséquence, le pic de contrainte réapparaît, avec une amplitude dépendant de l'orientation résiduelle après le repos. Si ce temps est assez long pour retrouver l'état d'isotropie initial, le pic retrouve aussi la valeur de l'écoulement "aller".

La Figure 3 présente les résultats des écoulements "retour" après différents temps de repos, pour deux échantillons présentant des taux différents de PP-g-MA.



Fig. 3. Evolution de la contrainte réduite en fonction de la déformation pour des écoulements "retour" pour deux compositions différentes (échantillons IM 90/5/5 (b) et IM 65/30/5 (d)).

Ces échantillons ont le même taux d'argile, mais des morphologies différentes : l'échantillon IM 90/5/5 présente une morphologie intercalée, sans exfoliation, alors que, pour l'échantillon IM 65/30/5, quasiment toutes les particules ont été exfoliées [2]. Ceci explique les résultats observés : pour IM 90/5/5, on a affaire à un macrocomposite. Les domaines occupés par les agrégats d'argile sont importants et ont un rapport de forme faible. En conséquence, ils ne peuvent pas s'orienter sous écoulement, ce qui explique l'absence de pic.

Au contraire, les nombreux feuillets exfoliés de IM 60/35/5 peuvent facilement s'orienter, ce qui se traduit par des pics significatifs sur l'écoulement "retour". L'amplitude du pic est donc directement influencée par le niveau d'exfoliation des particules d'argile.

L'ensemble des résultats est résumé à la Figure 4, où l'on a tracé l'amplitude du pic de contrainte en fonction du temps de repos pour les différents échantillons. On constate que le pic augmente à la fois avec le temps de repos et avec le niveau d'exfoliation. Ceci confirme que, à taux d'argile identique, le procédé de restructuration dépend énormément du niveau de dispersion.



Fig. 4. Amplitude du pic de contrainte de l'écoulement "retour" en fonction du temps de repos pour les différents échantillons.

4. Modélisation du comportement transitoire des nanocomposites

Les résultats précédents montrent qu'il existe, pour les nanocomposites réalisés, des phénomènes d'orientation sous écoulement et de restructuration au repos, qui reposent sur des mécanismes qui ne sont pas encore tous bien identifiés. L'objectif de cette partie du travail est de voir si certains modèles théoriques, développés initialement pour d'autres applications, peuvent être appliqués afin de décrire les comportements observés.

4.1 Modèle de suspension colloïdale

Ce modèle a été développé par Yziquel et al. [6] pour décrire le comportement non-linéaire de suspensions concentrées de particules interactives. Les propriétés du fluide sont contrôlées par l'évolution (rupture et restructuration) de la microstructure de la suspension.

4.2 Modèle de suspension de sphéroïdes

L'orientation de sphéroïdes peut être décrite par un vecteur unitaire p, parallèle à l'axe de rotation. Il en est donc de même pour les feuillets. Une fonction de distribution d'orientation peut ensuite être définie pour décrire l'état d'orientation moyen d'une population de feuillets dans une matrice. Le modèle utilisé ici est dérivé de celui proposé par Sepehr et al. [7] pour décrire des écoulements de polymères chargés de fibres de verre.

Par manque de place, nous ne donnerons pas ici de détails sur ces modèles. Nous renvoyons le lecteur aux articles de base [6-8].

5. Confrontation des modèles et des résultats expérimentaux

Les deux modèles ont été confrontés aux résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon extrudé (TS 80/15/5).

5.1 Modèle de suspension colloïdale

La Figure 5 compare la prédiction du modèle à l'expérience. On constate que les valeurs du pic et du plateau de contrainte sont bien estimées par le modèle. Par contre, le modèle prédit le pic à une déformation plus petite (0,8 au lieu de 1,7) et la décroissance de la contrainte est très rapide par rapport à la réalité : le plateau est atteint pour une déformation de 4,9 au lieu de 16,9 dans l'expérience.



Fig. 5. Comparaison du modèle de suspension colloïdale et de l'expérience pour l'écoulement "aller".

Les résultats pour l'écoulement "retour" sont comparés à la Figure 6 pour différents temps de repos (1, 300, 600 et 1200 s). Les mêmes paramètres que pour l'écoulement "aller" ont été utilisés. On observe des résultats similaires pour la comparaison entre modèle et expérience. Si les valeurs de pic et de plateau sont correctement estimées, le pic apparaît trop tôt et la décroissance de contrainte est trop rapide.



Fig. 6. Comparaison du modèle de suspension colloïdale et de l'expérience pour l'écoulement "retour", après différents temps de repos.

En résumé, le modèle de suspension colloïdale permet une description qualitative de l'ensemble des phénomènes observés (pic de contrainte, relaxation de contrainte, influence du temps de repos), mais le pic est prédit à un temps trop court et la contrainte se stabilise trop rapidement.

5.2 Modèle de suspension de sphéroïdes

L'état initial est supposé isotrope. La Figure 7 compare la prédiction du modèle et l'expérience pour l'écoulement "aller". La déformation à laquelle se situe le pic et la valeur du plateau sont bien décrites, mieux qu'avec le modèle précédent, mais la phase de relaxation suivant le pic est encore trop rapide comparée à l'expérience.



Fig. 7. Comparaison du modèle de suspension de sphéroïdes et de l'expérience pour l'écoulement "aller".

Le modèle initial ne prédit aucun changement pendant le temps de repos. Pour pallier cette lacune et tenir compte d'une évolution structurale pendant le temps de repos, nous allons y ajouter un terme de moléculaire [8]. diffusion Comme attendu, l'augmentation du pic de contrainte pour des temps de repos de 1, 600 et 1200 s est qualitativement bien rendue (Fig. 8). Cependant, le pic se produit à une valeur de déformation qui décroît avec le temps de repos, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. De plus, l'amplitude calculée du pic augmente moins vite avec le temps de repos, comparativement à l'expérience.



Fig. 8. Comparaison entre le modèle de suspension de sphéroïdes modifié et l'expérience, pour l'écoulement "retour" après différents temps de repos.

Ceci montre que la cinétique de désorientation des particules, basée sur le mouvement brownien, est trop lente par rapport à la réalité. Comme indiqué par Solomon et al. [4], la désorientation qui suit l'alignement est plus rapide que celle qui serait prédite par le seul mouvement brownien

6. Conclusion

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés au comportement rhéologique transitoire des nanocomposites de polypropylène, par le biais d'écoulements de cisaillement "aller" et "retour" à taux de cisaillement constant. Nous avons mis en évidence l'existence de pics de contrainte pour ces deux types d'écoulement, tout au moins après un certain temps de repos pour les écoulements "retour". L'amplitude de ces pics apparaît reliée à la microstructure du nanocomposite, et en particulier au niveau d'exfoliation. Il paraît clair que, comme pour les suspensions de fibres courtes, ces pics sont dus à l'orientation des feuillets d'argile pendant l'écoulement. Au repos, cette orientation tend à disparaître et une distribution isotrope est retrouvée aux temps longs.

Nous avons testé les capacités de deux modèles théoriques à décrire les phénomènes observés sur le plan expérimental. Le premier, modèle de suspension colloïdale, permet de décrire l'amplitude du pic, comme résultant des effets opposés de destruction sous écoulement et de réorganisation de la structure pendant le repos. Cependant, la décroissance de la contrainte après le pic est trop rapide par rapport à l'expérience. Le deuxième modèle est un modèle de suspension de sphéroïdes. Il décrit bien le pic de contrainte de l'écoulement "aller", mais ne peut prédire aucun effet du temps de repos. Pour cette raison, nous lui avons rajouté un terme de diffusivité moléculaire, liée au mouvement brownien. On peut ainsi décrire qualitativement la réorganisation de la structure au repos, mais la cinétique demeure trop lente par rapport à l'expérience.

Finalement, à partir de l'ensemble de ces résultats, il apparaît probable que le pic de contrainte résulte de l'orientation des feuillets exfoliés, plutôt que de la rupture d'un réseau structuré. Toutefois, l'hypothèse d'orientation des feuillets sous l'effet de l'écoulement devra être vérifiée, par exemple par des mesures de diffraction X en ligne, pendant les essais rhéométriques. En parallèle, un modèle théorique spécifique devra être développé pour décrire correctement l'orientation des feuillets, en particulier pour tenir compte des phénomènes de réorganisation de la structure pendant les temps de repos.

7. Références

[1] Lertwimolnun W., *Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bi-vis*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (2006).

[2] Lertwimolnun W., Vergnes B., Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, *Polymer*, 46, 3462-3471 (2005).

[3] Lertwimolnun W., Vergnes B., Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder, *Polym. Eng. Sci.*, 46, 314-323 (2006).

[4] Solomon, M.J., A.S. Almusallam, K.F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, P. Varadan, Rheology of polypropylene/clay hybrid materials, *Macromol.*, 34, 1864-1872 (2001).

[5] G. Ausias, J.F. Agassant, M. Vincent, P.G. Lafleur, P.A. Lavoie, P.J. Carreau, Rheology of short fiber reinforced polypropylene, *J. Rheol.*, 36, 525-541, (1992).

[6] F. Yziquel, P.J. Carreau, M. Moan, P. Tanguy, Rheological modelling of concentrated colloidal suspension, *J. Non-Newt. Fluid Mech*, 86, 133-155, (1999).

[7] M. Sepehr, G. Ausias, P.J. Carreau, Rheological properties of short fiber filled polypropylene in transient shear flow, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 123, 19-32 (2004).

[8] Lertwimolnun W., Vergnes B., Ausias G., Carreau P.J., Stress overshoots of organoclay nanocomposites in transient shear flow, soumis à *J. Rheol.*, (2006).

41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie

Rhéologie des mélanges boues-chaux

J.Veron¹, J.C. Baudez¹

¹CEMAGREF, Domaine des Palaquins 03150 Montoldre, FRANCE

Résumé : L'évolution des paramètres rhéologiques de mélanges boues-charges solides est étudiée pour améliorer la qualité du chaulage des boues de station d'épuration, insuffisante à l'heure actuelle. L'étude est faite avec différents types de charges solides : des billes de polystyrène et de la chaux éteinte. On montre que la nature des charges solides est déterminante pour l'évolution du comportement rhéologique des mélanges utilisés.

Mots-clés : Mélange, rayon critique, contrainte seuil

1. Introduction

Devant l'augmentation constante de la production des boues de station d'épuration, il est nécessaire d'améliorer leurs possibilités de recyclage. L'épandage sur terres agricoles est l'un des procédés les plus valorisants. Cependant, il est nécessaire d'hygiéniser ces produits en les mélangeant avec de la chaux vive (procédé appelé chaulage) qui va réagir avec l'eau des boues :

$$CaO+H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 1160 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ de CaO}$$
(1)

Le chaulage se présente comme un moyen rapide et sûr de traiter les boues, à condition de les mélanger avec la chaux de manière suffisamment homogène, ce qui n'est pas le cas aujourd'hui. En effet, les machines utilisées en station ne permettent pas d'obtenir la qualité de mélange recherchée : il en résulte des problèmes d'utilisation, de stockage ainsi que des surconsommations de chaux, produit relativement onéreux. Le comportement rhéologique des boues conjugué aux géométries de mélange utilisées sont à l'origine de ces problèmes de mélangeage.

• Les boues de station d'épuration sont des suspensions concentrées de particules solides dans l'eau (typiquement plus de 80% d'eau en volume). Ces matériaux sont des fluides à contrainte seuil d'écoulement $\tau_{\rm C}$ dans lesquels les particules solides développent différents types d'interactions (hydrodynamiques, électrostatiques, forces de Wan Der Waals, ...) entre elles [1] et forment un réseau qui empêche le fluide de s'écouler. La concentration en matières solides (également appelée siccité), mais également la composition de la fraction solide ont une influence significative sur la rhéologie des boues [2][3]. Leur comportement est bien décrit par le modèle de Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_C + K \dot{\gamma}^n \tag{2}$$

 τ est la contrainte (Pa), τ_C la contrainte seuil (Pa), *K* la consistance (Pa.sec⁻ⁿ), $\dot{\gamma}$ le gradient de cisaillement (sec⁻¹) et *n* l'indice d'écoulement.

• Les mélangeurs utilisés en station sont tous basés sur le même principe : un arbre muni d'éléments de mélangeage (des pales en forme de socs de charrue par exemple) en rotation dans un fourreau. La boue et la chaux vive sont introduites à l'entrée du fourreau et progressent en étant mélangées par les pales. En première approximation, on peut assimiler ce dispositif à une géométrie Couette dont les caractéristiques d'écoulement sont bien connues. La principale étant que la contrainte appliquée par l'arbre en rotation est décroissante avec le rayon dans l'entrefer suivant la relation :

$$\tau = \frac{M}{2\pi h r^2} \tag{3}$$

M est le couple (N.m), h la hauteur de l'entrefer (m) et r le rayon considéré (m).

Etant donné le comportement des boues, la contrainte dans le matériau peut devenir inférieure à la contrainte seuil $\tau_{\rm C}$ à partir d'un rayon critique noté r_C. Pour r>r_C il n'y a donc pas d'écoulement et pas de mélange possible. De plus, la réaction chimique (1) consomme de l'eau et augmente la siccité de la boue, augmentant la contrainte seuil du matériau [2], ce qui diminue r_{c} . Le rayon critique évolue donc au cours du procédé, la zone où le mélange se fait correctement est limitée à la zone qui est constamment à l'intérieur du rayon critique. La détermination du rayon critique (et de la contrainte seuil) est donc essentielle pour pouvoir qualifier la façon dont s'effectue le mélange à l'intérieur de la géométrie. Parallèlement, une méthode originale développée par Abu Orf M. et Örmeci B. [4] et permettant de calculer simplement la force du réseau d'interactions d'une suspension est utilisée pour montrer la corrélation entre la quantité d'interactions et les propriétés rhéologiques de ces produits :

$$Wu = \frac{2\pi \times N \times TTQ}{V} \tag{4}$$

Wu représente la force du réseau (J.cm⁻³), *N* est la vitesse de rotation du rhéomètre (trs.min⁻¹), *TTQ* est la surface comprise sous la courbe couple=f(temps) (J.min) et *V* représente le volume de l'échantillon (cm³). Cette méthode n'est pas absolue mais permet de comparer la force du réseau de différents produits de façon précise.

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement rhéologique de mélanges eau-charges solides dans un premier temps, afin d'évaluer l'impact de l'ajout de différents types de charges (neutres ou chargées) sur la rhéologie d'un fluide newtonien qui est prédominant dans la composition des boues. Dans un deuxième temps, des boues mélangées avec les mêmes particules sont testées afin de vérifier si l'impact qu'elles ont sur un fluide à seuil est le même que sur un fluide newtonien.

2. Matériaux et protocoles

Les boues utilisées proviennent de la station d'épuration de Moulins sur Allier (03). Leur siccité a été mesurée après séchage à 60°C pendant 72 heures. Les premiers mélanges réalisés avec la boue originale (siccité de 14%) ont montré que celle-ci était trop "solide" pour obtenir des mélanges homogènes ayant une concentration supérieure à 10% de chaux avec le matériel utilisé. Tous les mélanges suivants ont donc été faits après avoir dilué la boue jusqu'à une siccité de 10%.

Les charges neutres sont des microbilles de polystyrène (fournisseur : Microbeads) de différentes tailles : 20, 80, 140 et 500µm avec des distributions monodisperses. Elles sont parfaitement sphériques, de densité égale à la boue et n'ont pas de charges électriques de surface.

Pour les mélanges boue-particules chargées, la chaux vive a été initialement choisie mais comme l'indique la réaction chimique (1), de l'eau est consommée et Baudez et al. [2] ont montré que la rhéologie des boues dépendait de leur teneur en eau. Il a fallu définir si cette réaction pouvait influer sur le comportement des boues durant le temps que dure le chaulage en station (typiquement quelques minutes).

La vitesse de la réaction chimique (1) a donc été suivie par mesures de température pour vérifier si la perte d'eau qu'elle provoque peut influencer la rhéologie des mélanges durant le temps typique d'un chaulage (quelques minutes).

La température augmente rapidement, le pic de température intervient six minutes après l'ajout de la

chaux vive dans la boue (Fig. 1). La température décroit ensuite régulièrement mais reste supérieure à la température initiale plus de trois heures après le début du mélangeage.

Cette réaction chimique consommant de l'eau, elle a donc une influence non négligeable sur le mélange des produits en question. Afin de simplifier le problème, des mélanges boue-chaux éteinte sont utilisés pour les expériences ultérieures.



Fig. 1 Evolution de la température d'un mélange boue-chaux vive. t=0 correspond à l'ajout de la chaux vive et au début du mélange qui dure 2min avant le début de la mesure

La chaux éteinte est fournie par la société Lhoist et ses particules ont une taille maximum de $20\mu m$, une forme quelconque, leur densité est de 2.2 et elles présentent également des charges de surface.

Les mélanges ont été faits avec un mélangeur de type Raynieri. Les produits sont pesés aux quantités voulues, puis mélangés à 500trs.min⁻¹ jusqu'à obtention d'un produit d'apparence homogène.

Les essais de rhéologie ont été menés avec un rhéomètre à contrainte imposée Paar Physica MC1+. Pour garantir un écoulement satisfaisant les conditions de continuité du milieu [1], une géométrie Couette à large entrefer ($R_{intérieur}$ =12,5 mm, $R_{extérieur}$ =24,4 mm et h=70 mm) a été utilisée. Dans ces conditions, le calcul du gradient de cisaillement se fait via la méthode de résolution numérique proposée par Piau [5] et la contrainte seuil est calculée en utilisant le modèle d'Herschel-Bulkley sur les courbes d'écoulement obtenues. En outre, et afin d'éviter le glissement aux parois [6], le mobile est strié et la face intérieure du godet est recouverte de papier de verre.

Les protocoles utilisés sont les suivants :

Pour mesurer la contrainte seuil :

- Précisaillement à 15 trs.sec⁻¹ pendant 1min
- Repos pendant 1min
- Palier de couple constant pendant 10min

Ce "tryptique" est répété en faisant varier la valeur de couple à chaque répétition. Afin d'effacer complètement l'histoire mécanique du matériau, une étape de précisaillement à 15 trs.sec⁻¹ pendant 30 min suivie d'un repos de 1 min sont appliqués avant le protocole décrit ci-dessus.

Pour mesurer la force du réseau :

- Précisaillement à 12 trs.sec⁻¹ pendant 30 min
- Repos 1 min
- Palier de vitesse imposée à 10 trs.sec⁻¹ pendant 30 min

3. Résultats et discussion

3.1 Mélanges eau-charges solides

Les mélanges eau-microbilles présentent un comportement newtonien dont la viscosité augmente linéairement avec la concentration en microbilles (Fig. 2).



Fig. 2 Viscosité relative de mélanges eau-microbilles en fonction du pourcentage volumique de microbilles ajouté

Coussot et Ancey [1] ont montré que dans des conditions de distribution et d'orientation des particules isotropes et constante, supposées vérifiées ici, une relation linéaire entre la viscosité et la concentration en charges solides est la preuve que ces dernières n'apportent qu'une contribution hydrodynamique aux interactions du milieu.

En ce qui concerne les mélanges eau-chaux, leur comportement rhéologique change sitôt dépassée une certaine concentration en chaux éteinte C (ici C=10%) :



Fig. 3 Evolution de la contrainte seuil des mélanges eau-chaux éteinte en fonction du volume de chaux

C<10% : le comportement est newtonien

C>10%: une contrainte seuil apparait et ne fait qu'augmenter avec la concentration en chaux.

L'augmentation de concentration en chaux diminue la distance entre les particules en suspension dans l'eau, et l'on passe d'une suspension diluée où les particules sont trop éloignées les unes des autres pour interagir entre elles (C<10%) à une suspension concentrée (C>10%) dans laquelle les particules de chaux sont suffisamment proches pour développer des interactions qui empêchent le matériau de s'écouler [1]. Les particules de chaux apportent donc. en plus d'une contribution hydrodynamique, une contribution supplémentaire sous la forme d'un réseau d'interactions, qui modifie le comportement de la suspension.

3.2 Mélanges boues-charges solides

- Mélanges boues-microbilles

La contrainte seuil diminue avec l'augmentation de la concentration en microbilles et la taille de celles-ci n'a pas d'influence significative (Fig. 4).

La force du réseau, quant à elle, n'évolue pas quelques soient la quantité et la taille des microbilles ajoutées (Fig. 5). Cela confirme le caractère exclusivement hydrodynamique de la contribution de ces particules dans la boue.



Fig. 4 Evolution de la contrainte seuil τ_C en fonction de la quantité volumique de microbilles. La droite représente l'équation (5)



Fig. 5 Evolution de la force du réseau d'interactions en fonction de la quantité et de la taille des microbilles ajoutées

La contrainte seuil est le reflet "mécanique" de la densité d'interactions dans une suspension [1]. Cette densité peut être écrite comme le rapport de la quantité d'interactions sur le volume de la suspension. L'ajout de particules inertes ne modifie pas la quantité d'interactions mais augmente le volume de la suspension, diminuant la densité de celles-ci et la contrainte seuil par la même occasion.

On en déduit que l'évolution de la contrainte seuil ne dépend que du volume de microbilles ajouté et de la contrainte seuil de la suspension initiale et peut s'écrire ainsi :

$$\tau_{c} = f(\% microbilles; \tau_{c0}) = (1 - \% microbilles) \times \tau_{c0}$$
 (5)

 τ_{C0} représente la contrainte seuil de la boue pure (Pa) et τ_{C} est la contrainte seuil du mélange boue-microbilles considéré (Pa).

- Mélanges boues-chaux



Fig. 6 Evolutions de la contrainte τ_C et de la force du réseau Wu en fonction du volume de chaux.

L'ajout d'une faible quantité de chaux (inférieure à 10% en volume) ne modifie pas la contrainte seuil τ_C . Au dessus de 10% de chaux éteinte, la contrainte seuil augmente. La force du réseau suit la même tendance avec un plateau entre 0 et 10% de chaux avant d'augmenter (Fig. 6).

On retrouve ici un comportement identique à celui des mélanges eau-chaux éteinte décrit plus haut (§ 4.1) : les particules de chaux doivent être suffisamment concentrées, et donc suffisamment proches les unes des autres pour pouvoir développer des interactions et ainsi former un réseau qui va provoquer l'augmentation de la contrainte seuil. Si la concentration n'est pas suffisante, l'influence de la chaux en termes de force du réseau est similaire à celle des microbilles neutres.

4. Conclusions

L'influence primordiale des interactions entre particules sur la rhéologie des mélanges boue-charges solides est démontrée. Des particules neutres de type microbilles sphériques ne développent que des interactions hydrodynamiques et ont une influence relativement faible sur la rhéologie des boues.

L'ajout de particules chargées au-delà d'une certaine concentration provoque une augmentation importante de la quantité d'interactions, et donc de la contrainte seuil du mélange, à l'origine des difficultés de chaulage rencontrées en station d'épuration. La méthode utilisée pour calculer la force du réseau a montré son efficacité puisqu'elle permet facilement de définir si les variations de propriétés rhéologiques des mélanges proviennent d'effets hydrodynamiques ou d'une variation de l'intensité du réseau d'interactions dans la boue. Pour la suite, il est nécessaire d'étudier l'influence de la réaction chimique eau-chaux vive sur la rhéologie des boues chaulées. En effet, le temps de la réaction est suffisamment court pour que la perte d'eau ait une influence significative sur la rhéologie des produits mélangés.

Références

- [1] Coussot P., Ancey C., "Rhéophysique des pâtes et suspensions" (EDP Sciences, Paris, 1999)
- [2] Baudez J. C., Ayol A., Coussot P., "Practical determination of the rheological behavior of pasty biosolids", *Journal of environmental management*, 72, 181-188 (2004)
- [3] Mori M., Seyssiecq I., Roche N., "Rheological measurements of sewage sludge for various solids concentrations and geometry", *Process biochemistry*, 41, 1656-1662 (2006)
- [4] Abu-Orf M., Örmeci B., "Measuring sludge network strenght using rheology and relation to dewaterability, filtration, and thickening-Laboratory and full-scale experiments", *Journal of Environmental Engineering*, 1139-1146, August 2005
- [5] Piau J. M., Techniques de l'ingénieur A-710, 1979
- [6] Tabuteau et al., "Wall slip and yielding in pasty materials", J. Rheol., 47(5), 1211-1226 (2003)
- [7] Forster C. "Sludge surfaces and their relation to the rheology of sewage suspensions", J. Chem. Tech. Biotechnol., 32, 799-807 (1982)

Etude des propriétés d'érosion de massifs vaseux en milieu fluvial

Y. Mélinge*, P. Laguionie**, A. Crave***, C. Lanos*, A. Penasso****

*LGCGM – Equipe Matériaux et thermique de l'habitat – EA 3913

INSA Rennes – 20 Av des Buttes de Coësmes – CS14315 – 35043 Rennes Cedex

** LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement / Unité Mixte CEA-CNRS) (UMR 1572) - Domaine du CNRS -

Avenue de la Terrasse - 91 198 Gif sur Yvette Cedex

***Géosciences Rennes – Equipe Transfert - UMR 6118 CNRS/Université de Rennes I - Campus de Beaulieu, 35042 RENNES

Cedex, FRANCE

****IAV – Bd de bretagne – BP 11 – 56130 La Roche Bernard

Résumé : Dans cet article, nous nous intéressons à la mobilisation d'un massif vaseux soumis à l'érosion par un fluide en écoulement. Cette configuration peut se produire dans différents contextes naturels. Le cas du bief compris entre Guipry et Malon de la Vilaine présente ce type d'altération. L'identification de la distribution de contrainte limite de cisaillement au sein d'un massif obtenu par sédimentation et consolidation de particules apportées par un écoulement est suivie au cours du temps et comparée à la contrainte de cisaillement pariétale associée à un écoulement fluide turbulent bidimensionnel qui se produit au dessus de l'interface. L'adéquation des résultats conforte la méthode d'investigation.

Mots-clé : Structuration/consolidation, vase, contrainte de cisaillement, couche limite turbulente

1. Introduction

Dans un contexte naturel fluvial, selon l'échelle de temps et d'espace considérée, on est confronté au problème de transport de matière solide. Généralement, on distingue du transport par charriage, par saltation et par suspension. Dans le cadre de nos travaux, le mode par suspensions est seulement considéré de par le caractère vaseux des matériaux constituant le fond de l'ouvrage étudié. Il convient de déterminer le type d'événement (orage, périodes de crues, ...) capable de mobiliser la matière solide. Dès lors que le massif formant le fond en amont est déstructuré au « passage » de l'événement, le massif constituant le fond de l'ouvrage est reformé par un processus de sédimentation. L'activité biologique, l'environnement météorologique contribuent à la structuration du massif en déposition qui offre « au cours du temps » une résistance accrue si la période d'apparition d'un nouvel événement l'autorise.

Pour traduire le potentiel de mise en mouvement, nous avons retenu un scénario couplant rhéologie et mécanique des fluides :

- Reproduction d'un processus de dépôt (sédimentation) du mélange liquide-solide,
- Processus de structuration/consolidation du massif déposé. La configuration retenue impose une phase d'agitation permettant d'homogénéiser le mélange liquide-solide, suivi d'une période de repos,
- Au terme d'une période de « vieillissement » du mélange, nos travaux conduisent à la mise en évidence de la structuration rhéologique. Celle-ci

est obtenue par la détermination de la distribution de la contrainte seuil de cisaillement en fonction de la profondeur dans le massif. Le tri granulométrique s'opérant au cours du processus de sédimentation impose à la suspension un comportement rhéologique particulier.

Ces travaux sont conclus par la simulation d'un processus d'érosion au moyen d'un banc de transport fonctionnant à débit imposé. La génération d'un écoulement de couche limite bidimensionnelle turbulente au dessus du massif consolidé permet de déterminer la contrainte de cisaillement pariétale. Les valeurs obtenues sont en accord et en continuité avec les valeurs mesurées selon l'approche rhéologique.

2. Propriétés des matériaux

Pour toutes les manipulations effectuées en laboratoire, le matériau est celui prélevé sur site réel entre Guipry et Malon de la vilaine (35). L'analyse qualitative permet de déceler au sein de la vase des éléments hétérogènes de taille centimétrique tels que des petits branchages, des coquillages, des morceaux de feuilles, des graines et des graviers. Ces éléments sont systématiquement retirés et l'on caractérise le matériau homogène vaseux dont l'étendue granulométrique est comprise entre 10^{-4} et 0,315 mm. Par ailleurs, La courbe granulométrique en fréquence laisse apparaître deux pics distincts correspondant à des tailles de particules de 5 µm et 30 µm. Cette identification montre une faible présence d'argile (< 10%) et une répartition équitable entre les limons et les sables fins. En complément, nous avons effectué une identification de la teneur en matière

organique dont la valeur moyenne est de 6,44%, ce qui constitue une valeur courante pour ce genre de matériau. Une analyse par microscopie électronique à balayage permet de distinguer de façon plus précise les principaux constituants de cette fraction granulométrique. On note la présence de quelques éléments biogènes (dont la présence est confirmée par micro analyse) au sein d'une quantité importante d'éléments de petites tailles. Parmi ceux-ci, on distingue la présence de diatomées centriques et tubulaires ainsi que des fragments de diatomées, des feuillets argileux et différents cristaux. Enfin, la masse volumique réelle de cette fraction granulométrique présente une valeur moyenne de 2490 kg.m⁻³. Additionné d'eau, le comportement rhéologique du mélange est de type visco-plastique et est bien représenté par la loi de Bingham.

3. Moyens expérimentaux

L'identification des propriétés rhéologiques est réalisée au moyen d'un rhéomètre Brookfield RS 220 configuré en vane test. Celui ci est piloté en vitesse imposée à raison de 0.05 tr.min⁻¹. Ce choix permet d'identifier la contrainte limite de cisaillement du matériau à caractériser. Pour le séchage des matériaux et l'identification de la fraction volumique solide, nous utilisons une étuve ventilée calibrée à 40°C. La simulation d'érosion est réalisée dans un canal prismatique de section transversale rectangulaire de 20 cm de largeur et de 5 m de longueur totale. Dans ce canal, on distingue à l'entrée une zone de tranquilisation séparée du canal par une série de filtre en nid d'abeilles. Une longueur d'établissement de 1,8 m est matérialisée derrière le filtre et les parois du canal sont lisses. Ensuite, on distingue la zone d'érosion d'une longueur totale de 1.3 m. Enfin, une zone lisse termine le canal avec à son extrémité un déversoir à surverse de hauteur réglable. Ce d'un débitmètre banc de transport est équipé électromagnétique E&H promag W pour le contrôle d'alimentation à l'amont. Un vélocimètre à technologie ultra sonore PCM Pro Nivus est implanté dans la zone d'érosion. Celui-ci fonctionne par résolution de fonctions d'intercorrélations sur un total de seize fenêtres. Seule la distribution de la composante longitudinale est identifiable ici. Par ailleurs ce système est équipé d'un capteur de détection de la surface libre pour l'identification de la hauteur d'eau. A l'aval de la zone d'érosion, est disposée une sonde multi-paramètres In Situ Inc. Troll 9000 pour l'identification de la turbidité à 24,4 mm de l'interface eau-sédiments structurés et la température du fluide. La mise en mouvement du fluide est réalisée par un groupe de pompage (pompe centrifuge guinard TGM M1531 associée à une boîte de vitesse à quatre rapports et un moteur CC AEG AJ160 de 18,5kW de puissance). L'eau traitée est pompée dans une cuve de 200 m^3 .

4. Protocoles expérimentaux

4.1 Structuration et propriétés de cisaillement des mélanges liquide-solide

Au cours de travaux précédents [1], nous avons montré qu'un processus de sédimentation dans une colonne fluide au repos peut constituer un scénario adéquat pour simuler en laboratoire la structuration d'un massif naturel. Pour la rhéologiques, le matériau réalisation des essais conditionné en poudre est additionné d'eau en colonne de sédimentation telle que la hauteur totale maximum soit du même ordre de grandeur que la colonne réalisée durant la d'érosion. Par simulation ailleurs, la colonne sédimentée/consolidée présente, in fine, une hauteur de 40 mm. L'ensemble liquide-solide est agité énergiquement pendant 5 minutes de manière à disposer d'un mélange homogène, de dissiper les gaz, ... l'agitation est verticale. Puis l'ensemble est mis au repos et le processus sédimentaire est suivi. Le protocole retenu impose au massif en construction un tri granulométrique identifiable à postériori. En quelques secondes les diamètres les plus importants constituent le socle du massif, tandis qu'au terme de 4 heures les principaux éléments les plus fins sont déposés et le processus d'équilibrage des pressions interstitielles dans la zone déposée est déjà bien avancée puisqu'on distingue nettement au cours du temps la présence d'une asymptote pour l'identification de la position de l'interface fluide/mélange liquide-solide. Par ailleurs, on note que « le massif » est organisé sous forme de strates. Au cours du temps, ce mélange peut évoluer de par le caractère organique des matériaux solides et l'ambiance de conservation du mélange. Des travaux antérieurs [2] montrent que le suivi de la distribution de contrainte limite de cisaillement au sein du massif au cours du temps est un bon indicateur de la structuration des mélanges.

4.2 Simulation d'érosion des mélanges liquide-solide

Le protocole de préparation du massif à éroder est identique à celui décrit précédemment. La zone d'érosion est isolée du reste du canal afin de prévoir la structuration du massif pendant la même durée de temps. Pour ne pas perturber les propriétés de l'écoulement, le vélocimètre est complètement immergé dans le massif à hauteur imposée. Les essais d'érosion sont réalisés à débit imposé. Chaque valeur de débit imposé est maintenue durant de 20 min. Pour chaque valeur, un profil moyen de distribution de vitesse verticale est mis en évidence en prenant soins de faire converger les moments statistiques d'ordre 1 et 2. Un profil moyen se distingue par une zone à fort gradient et une zone à faible gradient. La technologie de mesure de vitesse retenue permet d'accéder seulement à la zone externe de la couche limite créée par la génération de l'écoulement [3-4]. Celle ci est peu voire pas affectée par la présence de la rugosité de surface [4]. Pour ces travaux, nous admettons que la

couche limite créée est bidimensionnelle et que les gradients locaux de la composante transversale de vitesse sont petits devant ceux de la composante longitudinale. Le gradient longitudinal de pression est par hypothèse négligeable. Dans ces conditions, nous retenons la loi de Clauser [5] pour l'identification de la distribution de vitesse dans cette partie de la couche (1).

$$\frac{u_e - \overline{u}}{u_\tau} = -\frac{1}{k} \ln(\frac{y}{\delta}) + 2.5 \tag{1}$$

 u_e représente la condition de vitesse à l'extérieur de la couche limite; u_{τ} représente la vitesse de frottement pariétale et est donnée par (2).

$$\tau = \rho . u_{\tau}^{2} \tag{2}$$

 τ représente la contrainte de frottement pariétale. δ représente l'épaisseur totale de la couche limite.

Par ailleurs, la durée imposée à chaque valeur de débit permet d'être assuré d'une réelle mobilisation solide et de la stabilisation de la fraction volumique solide lorsqu'il y a transport au sein de l'écoulement.

5. Résultats

5.1 Caractérisation rhéologique du massif

La caractérisation rhéologique du massif débute après une semaine de repos du mélange. A différentes reprises et pour différentes valeurs d'enfoncement de l'outil du rhéomètre, l'identification du couple qui conduit à la rupture par cisaillement en condition statique permet après traitement d'évaluer la distribution de contrainte de cisaillement limite. A raison d'un essai hebdomadaire sur un massif sein, la structuration au cours du temps peut être identifiée. Ce suivi est illustré en moyenne en distinguant trois strates principales notée couche de surface (altitudes comprises entre 0 et 10 mm), couche inf. 1 (altitudes comprises entre 10 et 20 mm) et couche inf. 2 (altitudes comprises entre 20 et 30 mm), figure 1.



Figure 1 : Evolution de la contrainte limite de cisaillement au sein de massif vaseux consolidé.

On note qu'en moyenne au cours du temps, le seuil de cisaillement évolue de façon significative depuis la date de fabrication (âge 0) notamment pour la couche inf. 2. A cette altitude, le seuil se stabilise après trois semaines. En complément, nous présentons sur la figure 2 la distribution granulométrique moyenne obtenue pour les différentes strates.



Figure 2 : Variation de distribution des grains avec l'enfoncement dans le massif.

La couche de surface est caractérisée par une distribution uni modale avec un mode centré à 10 μ m. L'enfoncement dans le massif maintient la présence de ce mode qui est progressivement écrêté ; tandis que pour la couche inf. 2 un second mode émerge autour de 100 μ m. Les résultats présentés sur la figure 1 suggère que la structuration du massif conditionne le type d'événement capable de le mobiliser. Pour clore ce travail, nous imposons pour la suite une durée de « vieillissement » des mélanges de 15 jours afin de déterminer l'évènement laboratoire (contrainte de frottement en couche limite turbulente) qui conduit à la mobilisation du sol (remise en suspension).

5.2 Propriétés de l'écoulement généré au dessus du massif

L'histoire de la simulation d'érosion est synthétisée sur la figure 3 qui montre l'évolution des nombres de Froude et de Reynolds obtenus au cours de l'essai, avec :

$$F_r = \frac{V_{moy}}{\sqrt{gh}}; R_e = \frac{\rho . V_{moy} . h}{\mu}$$
(3)

V_{moy} représente la vitesse moyenne débitante.

La valeur du nombre de Froude indique que l'écoulement est largement prédominé par l'énergie potentielle comme c'est le cas dans les ouvrages naturels fluviaux. La valeur du nombre de Reynolds indique que certains intervalles de débit présentent un régime de transition (0,5 I/s < Q < 2 I/s), mais la majorité présente surtout un régime turbulent. Lors de l'apparition de la mobilisation solide, le nombre de Reynolds est compris entre 9878 et 12224. La contrainte de cisaillement est comprise entre 0,078 Pa et 0,134 Pa.



Figure 3 : Evolution du nombre de Froude et du nombre de Reynolds au cours de l'essai de simulation d'érosion.

Finalement, pour la période de vieillissement imposée au mélange (15 jours) la figure 4 synthétise l'évolution de la contrainte de cisaillement mesurée par la méthode scissométrique et l'analyse des propriétés de couche limite.

La concordance des résultats montre que les deux méthodes (caractérisation rhéologique du massif, modèle d'écoulement fluide) sont complémentaires dans le cas présenté et l'analyse rhéologique doit permettre d'estimer la contrainte limite de mobilisation et par conséquent la vitesse de frottement u_{τ} .



Figure 5 : comparaison des contraintes de cisaillement au moyen des deux approches. L'altitude 0 correspond à la position de l'interface à éroder.

6. Conclusion

Dans cet article, nous avons montré qu'en présence de matériaux vaseux constituant le radier d'ouvrages naturels, la mobilisation de l'interface peut être étudiée par une approche couplant rhéologie et mécanique des fluides. Il convient à présent de compléter les résultats présentés en distinguant notamment l'aspect mécanique de la consolidation par rapport à l'activité biogène. Les travaux actuels que nous menons devraient, en outre, nous permettre de mieux estimer la distribution de la contrainte de cisaillement. Finalement, pour ce type de matériau, traiter le problème avec l'hypothèse de cisaillement simple dans le massif en présence d'un régime laminaire et un régime turbulent caractérisant l'écoulement du fluide avec développement de couche limite s'avère acceptable.

7. Références

[1] Mélinge, Y. Laguionie, P. Crave, A. Lanos, C. Mobilisation solide en milieu naturel fluvial Transposition des données laboratoire au contexte naturel. Congrès Français de Génie Civil, AUGC Montpellier (2006).

[2] Quentin. X. Etude de la probabilité de transport solide dans un bief de la vilaine. Projet de fin d'études INSA Rennes - Dpt GCU (2005).

[3] Foucaut, J.M. Etude théorique et expérimentale des phénomènes d'envol et de saltation de particules dans une couche limite turbulente. Thèse de doctorat, Université de Lille, Lille, France (1994).

[4] Chassaing, P. *Turbulence en mécanique des fluides*. (Cépaduès éditions 2000).

[5] Clauser, F.H. *Advances in applied mechanics*. (New York Academic press, vol 4).

Influence d'un carbomère sur le comportement thixotrope de suspensions aqueuses de laponite

H.T. Huynh¹ et R. Chafa²

¹ Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Division BCC, Paris ²Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil, Champs-sur-Marne

Résumé : L'objet de cette étude porte sur l'influence de l'ajout d'un carbomère sur le comportement thixotrope de suspensions aqueuses de laponite. Les propriétés rhéologiques de dispersions de laponite et d'un système hybride composé de laponite et de carbomère sont étudiées. Les mesures rhéométriques sous contrainte imposée montrent bien l'existence d'une contrainte seuil qui est associée au caractère thixotrope et à la concentration du fluide étudié. L'influence du carbomère est mise en évidence par son effet dopant sur une suspension à faible concentration en laponite, ce qui se traduit par un fort caractère rhéofluidifiant associé à une augmentation du seuil d'écoulement et de la viscosité. Les interactions entre les nanoparticules de laponite sont effectivement modifiées par l'ajout de carbomère. L'adsorption de ces macromolécules sur les surfaces de nanoparticules de laponite favorise la floculation de la suspension par pontage entre ces chaînes macromoléculaires et les nanoparticules, ce qui se traduit par un renforcement du caractère thixotrope d'une suspension à faible concentration en laponite favorise la floculation de la suspension par pontage entre ces chaînes macromoléculaires et les nanoparticules, ce qui se traduit par un renforcement du caractère thixotrope d'une suspension à faible concentration en laponite par la présence d'un carbomère.

Mots-clé : Laponite, carbomère, contrainte seuil, thixotropie

1. Introduction

Des études rhéologiques antérieures sur les dispersions de laponite ont montré l'existence d'une contrainte seuil associée au caractère thixotrope du matériau [1-3]. La nature de ce comportement thixotrope est caractérisée par un processus de restructuration réversible du matériau au repos qui est due aux interactions électrostatiques entre les particules. Pour une faible force ionique, il y a la formation des verres colloïdaux qui sont stabilisés par les répulsions électrostatiques entre les particules dont le processus de transition liquide-verre est appelé vieillissement. En revanche, une force ionique élevée du milieu conduit à l'agrégation des particules avec la formation des gels, gouvernés par les interactions attractives entre des particules, avant une structure tridimensionnelle interconnectée dont le processus de transition sol-gel correspond à la gélification [4]. Le passage d'un comportement liquide à un comportement solide d'un verre colloïdal de laponite correspond à un phénomène de bifurcation de la viscosité au cours du temps [5].

Le comportement rhéologique des suspensions de laponite peut être modifié par l'ajout d'un polymère. Les interactions polymère-particules sont susceptibles de conduire à une dispersion ou une floculation de la suspension selon la nature du polymère incorporé.

L'objectif de ce travail porte sur l'influence de l'ajout d'un carbomère sur le comportement thixotrope d'une dispersion à faible concentration en laponite. Cette étude est donc entreprise afin de mieux appréhender la déstabilisation d'un fluide thixotrope à seuil en présence d'un polymère.

2. Matériaux et méthodes de caractérisation

2.1. Présentation et de préparation des matériaux étudiés

Le fluide thixotrope à seuil utilisé est une suspension aqueuse de laponite de qualité RD (fabriquée par Southern Clay Products, Inc. et distribuée par Chimilab Essor, France). C'est une argile synthétique qui appartient à la famille des smectites de type hectorite ayant la formule chimique suivante: Na^{0,7+}[(Si₈Mg_{5,5}Li_{0,3})O₂₀(OH)₄]^{0,7-}. La laponite est constituée de nanoparticules, en suspension aqueuse, sous forme de disques de 25 nm de diamètre et de 0,92 nm d'épaisseur dont les faces sont chargées négativement et les bords présentent un caractère amphotère. A pH = 10, la densité des charges positives sur les bords est faible [6].

Le mélange hybride (laponite-carbomère) utilisé est une suspension aqueuse de laponite de 1,5% en masse avec l'ajout d'un polymère hydrosoluble. Ce dernier est un carbomère (Cabopol Ultrez 10 fabriqué par Noveon, Inc.). C'est un homopolymère d'acide acrylique à chaînes longues. Les solutions de Carbopol a un comportement rhéofluidifiant dont la viscosité dépend fortement du pH.

La laponite sous forme de poudre fine de couleur blanche, est progressivement incorporée dans l'eau distillée avec l'addition de NaOH pour ramener le pH à 10 (pour éviter la dissolution des particules d'argile avec le temps [7]), sous forte agitation à 2000 tours/min pendant huit heures à l'aide d'un agitateur à pale afin d'obtenir une dispersion limpide et incolore ayant une concentration massique en laponite de 1,5 % et 3 %. La suspension aqueuse hybride (laponite-polymère) est préparée à partir d'une dispersion de laponite (de 1,5 % en masse) obtenue après environ 5 heures d'agitation en incorporant une quantité de polymère (0,15% en masse). Ce dernier est préalablement dispersé dans une solution d'eau distillée et de soude. Le mélange est ensuite agité à 1300 tours/min pendant trois heures avec l'ajout de soude si nécessaire pour avoir toujours le pH égal à 10.

Après la préparation, chaque suspension est conservée dans un bocal hermétique et est laissée au repos pendant 7 jours avant de réaliser une série d'essais pour une journée. Elle est renouvelée pour chaque série d'essais. Avant chaque essai, la suspension utilisée est toujours agitée à 2000 tours/min pendant 30 minutes à l'aide d'un agitateur à pale.

2.2. Essais rhéométriques

Les expériences de rhéométrie étaient effectuées à contrainte imposée à l'aide d'un rhéomètre C-VOR 200 (Bohlin) avec une géométrie de type plan-plan (de rayon = 20 mm avec l'entrefer de 1 mm). Les surfaces intérieures des plans sont striées (avec une forte rugosité de l'ordre de 500 μ m) pour éviter les phénomènes de glissement aux parois.

Avant chaque mesure, l'échantillon est précisaillé pendant 300 s à un taux de cisaillement de 250 s⁻¹. L'échantillon est ensuite laissé au repos pendant un temps donné. Enfin, l'échantillon est soumis à une rampe de contrainte croissante de 0,05 à 30 Pa pendant 120 s et le temps mis pour chaque point est de 4s.

3. Résultats et discussion

La figure 1 représente les courbes d'écoulement d'une dispersion de laponite (1,5%) qui après un précisaillement identique, a été laissée au repos pendant différents temps de vieillissement avant d'imposer une rampe de contrainte croissante de 0,05 à 30 Pa, dans une échelle logarithmique. A faible taux de cisaillement, la contrainte augmente linéairement avec le taux de cisaillement. Sa croissance s'accompagne d'un changement de pente à taux de cisaillement plus élevé avec l'apparition d'un étroit plateau de contrainte. Le comportement rhéologique n'est pas très sensible à l'histoire de l'échantillon. Les courbes quasiment sont superposées lorsque le temps de repos augmente de 15 à 1800 s. Mais pour un temps de repos plus long de 3600 s, la courbe d'écoulement présente un large plateau de contrainte à bas taux de cisaillement suivi d'un second plus étroit à taux de cisaillement plus élevé. L'apparition d'un plateau de contrainte à très fort taux de cisaillement peut être expliquée par un faible glissement apparent aux parois [8] malgré la présence d'une forte rugosité des surfaces de la géométrie utilisée.



Figure 1 : Rhéogramme d'une suspension de laponite (1,5%) pour différents temps de repos.

Les courbes d'écoulement d'une dispersion plus concentrée de laponite (3%) sont illustrées sur la figure 2 pour différents temps de repos, dans une échelle logarithmique.



Figure 2 : Rhéogramme d'une suspension de laponite (3%) pour différents temps de repos.

Le comportement rhéologique devient effectivement sensible à l'histoire de l'échantillon. Ces courbes tendent vers un plateau de contrainte à taux de cisaillement moyen dont la pente diminue lorsque le temps de repos devient plus long. Ce plateau qui décrit la transition du comportement de solide élastique au comportement de liquide visqueux, est associé à l'apparition d'un seuil d'écoulement. Il reflète le processus de rupture de la majorité des liaisons. Ainsi, sa pente peut être interprétée comme l'uniformité de la structure et par conséquent la distribution de la force de liaison [9]. En effet, à une forte pente du plateau la transition solide-liquide qui se produit à un large domaine de contrainte est progressive. En revanche, plus la pente est faible, plus la structure est détruite brutalement, ce qui se traduit par un large plateau associé à une brusque augmentation de taux de cisaillement sur un domaine étroit de contrainte imposée. Le niveau du plateau de contrainte augmente avec le temps de repos tandis que sa pente diminue. Ces plateaux de contrainte de plus en plus élevés aux temps de repos plus longs, rejoignent directement la courbe de régime liquide visqueux à très fort taux de cisaillement. Mais, lorsque le temps de repos est supérieur à 300 s, la contrainte appliquée augmente d'une manière abrupte avec une très faible variation de taux de cisaillement qui reste toujours inférieur à une valeur critique. Dans ce cas la transition solideliquide ne se produit pas, ce qui se traduit par l'absence du plateau de contrainte même à une forte contrainte appliquée de 30 Pa. Ceci révèle une forte élasticité de l'échantillon due à une restructuration importante lorsque les temps de repos sont suffisamment longs.



Figure 3 : Evolution de la viscosité d'une suspension de laponite (3%) en fonction de la contrainte de cisaillement pour différents temps de repos.

La figure 3 décrit l'évolution de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement pour différents temps de repos, dans une échelle logarithmique. Le niveau de viscosité dépend fortement de l'état de restructuration du fluide au repos. A faible contrainte de cisaillement, la viscosité augmente faiblement : elle définit le plateau newtonien du fluide. Son niveau et éventuellement sa pente augmentent avec le temps de repos. A contrainte plus élevée, la viscosité chute de plusieurs ordres de grandeur pour tendre vers une limite finie, ce qui se traduit par l'existence d'un seuil d'écoulement. Par ailleurs, le comportement rhéofluidifiant du fluide est d'autant plus marqué que le temps de repos est élevé. Mais pour un temps de repos supérieur ou égal à 600 s, la forte contrainte appliquée jusqu'à 30 Pa n'est plus suffisante pour provoquer une déstructuration du matériau comme dans le cas observé à un temps de repos plus court. Ainsi, la viscosité augmente continuellement dans la limite de contrainte appliquée. L'aptitude de ce type de fluide à une restructuration sous cisaillement est responsable de l'apparition d'une zone statique du

fluide dans l'entrefer. Les mesures des profils des vitesses de dispersions de laponite par l'imagerie par résonance magnétique (IRM) ont mis en évidence l'existence d'une discontinuité de pente du profil à l'interface entre la zone cisaillée et la zone noncisaillée associée à une valeur critique de taux de cisaillement, en dessous de laquelle l'écoulement devient inhomogène [10].



Figure 4 : Rhéogramme d'une suspension hybride (laponite 1,5% + carbomère 0,15%) pour différents temps de repos.

La figure 4 met en évidence l'influence de l'ajout du carbomère sur le comportement rhéologique d'une suspension à faible concentration en laponite (1,5%). Le carbomère exerce bien un effet dopant sur cette suspension de laponite. L'allure générale des courbes d'écoulement illustrées sur la figure 4 est semblable à celle observée sur la figure 2 avec la présence d'un large plateau de contrainte pour un temps de repos inférieur ou égal à 1500 s.



Figure 5 : Evolution de la viscosité d'une suspension (laponite 1,5% + carbomère 0,15%) en fonction de la contrainte de cisaillement pour différents temps de repos.

Les mesures de viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement pour différents temps de repos illustrées sur la figure 5 montrent que l'ajout du carbomère, bien qu'étant à très faible concentration, entraîne une augmentation notable de la viscosité et éventuellement de la contrainte seuil du mélange par rapport à l'argile seule. Par ailleurs. le comportement rhéofluidifiant du mélange est plus marqué que celui d'une suspension de laponite (3%), ce qui est dû à l'apport du caractère rhéofluidifiant du carbomère.
Pour examiner l'évolution de la contrainte seuil avec le temps de repos, on peut définir une valeur de la contrainte seuil comme étant la valeur interpolée au point d'intersection du plateau newtonien avec la droite associée à la région rhéofluidifiante où la viscosité commence à diminuer brusquement dans un rhéogramme de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement [11]. L'évolution de la contrainte seuil en fonction du temps de repos pour une suspension concentrée de laponite et une suspension hybride laponite-carbomère est illustrée sur la figure 6.



Figure 6 : Evolution de la contrainte seuil en fonction du temps de repos pour une suspension de laponite (3%) et une suspension hybride (laponite 1,5% + polymère 0,15%).

Cette dernière révèle que la croissance de la contrainte seuil de la suspension hybride avec le temps de repos est plus faible que celle de la suspension concentrée de laponite. Ce résultat est relié à l'aptitude du fluide à se restructurer quand le matériau est laissé au repos en présence du polymère. Cette aptitude est due à une prédominance des effets d'interactions polymère-argile par rapport aux effets hydrodynamiques. Dans ce cas, les agrégats formés sont vraisemblablement moins cohésifs. Les interactions polymère-argile peuvent être analysées à l'aide des mécanismes qui régissent l'adsorption du polymère sur les nanoparticules de laponite. Le carbomère étant un polyélectrolyte faible, l'ionisation des groupements carboxyles COOH est forte en milieu alcalin et le polyélectrolyte devient fortement chargé. Les macromolécules de charge opposée qui sont adsorbées sur les bords de particules favorisent donc la floculation de la suspension par pontage entre ces longues chaînes en conformation complètement étendue et les particules, ce qui se traduit par un renforcement du caractère thixotrope d'une suspension à faible concentration en laponite par la présence d'un carbomère.

La déstructuration et la restructuration du matériau font intervenir d'une part, la notion d'organisation et d'orientation des entités composant la structure et d'autre part, la notion de temps d'évolution de ces mêmes organisations et orientations. C'est cette notion de temps qui est une des composantes caractérisant le comportement thixotrope de ce type de fluides.

3. Conclusion

Ce travail constitue une étude préliminaire sur l'effet dopant d'un carbomère sur une suspension de laponite. Cet effet favorise une déstabilisation d'une suspension à faible concentration en laponite par une accélération de la restructuration du matériau au repos, ce qui conduit à une augmentation de la viscosité et de la contrainte seuil des suspensions diluées de laponite. Parallèlement, ces fluides en présence d'un carbomère même à très faible quantité présentent un fort caractère rhéofluidifiant.

[1] Escudier, M.P. and Presti, F. Pipe flow of a thixotropic liquid. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 62, 291-306 (1996).

[2] Pignon, F., Magnin, A. and Piau, J.-M. Thixotropic behavior of clay dispersions: Combinations of scattering and rheometric techniques. *J. Rheol.*, 42, 1349-1373 (1998).

[3] Ferroir, T., Huynh, H.T., Chateau, X. and Coussot, P. Motion of a solid object through a pasty (thixotropic) fluid, *Physics of Fluids*, 16, 594-601 (2004).

[4] Tanaka, H., Jabbari-Farouji, S., Meunier, J. and Bonn, D. Kinetics of ergodic-to-nonergodic transitions in charged colloidal suspensions: Aging and gelation. *Phys. Rev. E*, 71, 021402 (2005).

[5] Bonn, D., Coussot, P., Huynh, H.T., Bertrand, F. and Debregeas, G. Rheology of soft-glassy materials. *Europhys. Lett.*, 59, 786-792 (2002).

[6] Tawari, S.L., Koch, D.L. and Cohen, C., Electrical double-layer effects on the Brownian diffusivity and aggregation rate of laponite clay particles. J. Colloid Interface Sci., 240, 54-66 (2001).

[7] Thompson, D.W., Butterworth, J.T. The nature of laponite clay particules. *J. Colloid Interface Sci.*, 151, 236-243 (1992).

[8] Mewis, J. and Moldenaers P. Rheometry of complex fluids. *Korea-Australia Rheology J.*,11, 313-320 (1999).

[9] Uhlherr, P.H.T., Guo, J., Tiu, C., Zhang, X.-M., Zhou, J.Z.-Q., Fang, T.-N. The shear-induced solid-liquid transition in yield stress materials with chemically different structures. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 125, 101-119 (2005).

[10] Huynh, H.T., Bertrand, F., Bonn, D. et Coussot, P. Détermination du comportement d'une suspension de laponite à partir d'expériences de rhéométrie associée à l'imagerie par résonance magnétique, *Actes du 37*^{ème} colloque du Groupe Français de Rhéologie, Rhéologie, Morphologie, Structure, St-Etienne, 245-250 (2002).

[11] Stokes, J.R., Telford, J.H. Measuring the yield behaviour of structured fluids. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 124, 137-146 (2004).

Suspensions concentrées de cendres volantes

F. Micaelli¹*, G. Levita*, A. Marchetti*, C. Lanos¹

¹Laboratoire Génie Civil Génie Mécanique, INSA/IUT Rennes, France *Université de Pisa, Département d'Ingénierie Chimique et Matériaux, Italie

Résumé : Les cendres volantes, résidus de combustion des centrales thermiques, présentent un caractère pouzzolanique marqué qui permet de les valoriser en couplage avec du ciment. L'étude du comportement rhéologique de tels mélanges est envisagée. Le comportement rhéologique des suspensions concentrées eau - cendres volantes naturelles et modifiées (par broyage) a été étudié à l'aide d'un rhéomètre plan-plan, en exploitant des surfaces d'outils lisses. Les essais de cisaillement à vitesse imposée révèlent un comportement rhéologique complexe typiquement non newtonien (viscoplastique rhéofluidifiant) et influencé par le temps. En régime stationnaire, les valeurs de viscosité des suspensions de cendres, de ciment ou de carbonate de calcium, sont des fonctions de la concentration volumique solide modélisées de façon satisfaisante par un modèle de type Krieger-Dougherty. En présence de suspensions de mélanges de cendres volantes, une valeur minimale de viscosité est obtenue pour une fraction de particules fines voisine de 30 à 40%, indépendamment du taux de cisaillement étudié. Un mélange de cendres optimum est ainsi identifié. Des tests à vitesse imposée ont été réalisés sur les mêmes mélanges bydisperses mais avec des outils rugueux. Le seuil d'écoulement et la viscosité plastique, déterminés en ajustant le modèle de Bingham sur les enregistrements, présentent un minimum pour une valeur de fraction de particules fines identique mais cependant différente de celle obtenue lors des essais sur outils lisses. Un second mélange de cendres optimum est ainsi identifié. La même méthode a permis d'analyser le comportement de suspensions de cimentcendres naturelles et ciment-cendres micronisées. Les suspensions obtenues par mélange de ciment avec le mélange de cendres optimal (de viscosité minimum) sont caractérisées par un seuil de cisaillement et une viscosité plastique pratiquement indépendants de la fraction de cendres adjointes (pour une gamme allant de zéro à 60%).

Mots-clé : modèle de viscosité, mélange de particules.

1. Introduction

Les cendres volantes sont des résidus de la combustion du charbon dans les centrales thermiques. Elles présentent un caractère pouzzolanique marqué (réaction minérale entre les cendres et la chaux hydratée d'un ciment durci) et quelque fois hydraulique (hydratation directe de certains composés de la cendre) qui permet de les valoriser en couplage avec le ciment portland comme additif minéral réactif ou simple filler dans la production de bétons [1,2].

Le but de ce travail est de vérifier la possibilité d'utiliser les cendres volantes naturelles ou modifiées (micronisées par broyage) dans des pâtes de ciment, d'évaluer leur influence sur le comportement rhéologique des pâtes. L'objectif final consiste à formuler des mélanges aptes à subir une mise en forme par extrusion.

Les pâtes minérales extrudables doivent présenter un comportement essentiellement plastique pendant l'extrusion et une cohésion après extrusion élevée de façon à limiter l'affaissement du produit formé. Un compromis entre ces deux caractéristiques peut être obtenu en ajustant la composition de la pâte, notamment par l'optimisation de la densité de l'empilement et le contrôle de la rhéologie de la phase fluide [3,4].

Dans une première étape des suspensions fluides de cendres volantes différentes et d'eau sont étudiées. Dans un second temps, le couplage avec un ciment portland est envisagé.

2. Matériaux et caractérisation rhéologique

Deux types des cendres sont analysées: des cendres volantes naturelles caractérisées par une morphologie sphéroïdale très régulière (particules de 45 μ m de diamètre moyen) et des cendres micronisées concassées (provenant de la même cendre mais présentant un diamètre moyen de grains de 5 μ m) (fig.1). L'analyse granulométrique des cendres permet d'évaluer une surface spécifique moyenne : Sp=8,4·10⁵ cm³/cm pour le cendres naturelles et Sp=6,28·10⁶ cm³/cm pour les cendres micronisées. Les masses volumiques sont respectivement de 2,3 et 2,6 gr/cm³. Ces valeurs sont obtenues par une mesure au pycnomètre à gaz et à alcool éthylique.

La composition chimique des deux cendres révèle les dosages principaux suivants : silice (46%), alumine (30%) et oxyde de fer (8%). L'analyse thérmogravimétrique révèle une haute teneur en charbon imbrûlé de 7%.

La fraction volumique solide maximale est mesurée par "l'oil drop test " (ASTM D1483-84 e D281-84) [5]. Une valeur de 0,50-0,55 est obtenue pour les cendres naturelles et de 0,45-0,50 pour les cendres micronisées. Ces différences de valeurs peuvent être justifiés par la différente morphologie des deux type de particules (taille et forme).

Le ciment portland utilisé est un ciment CEM 1 52,5 R Italcementi (Usine de Bergamo, Italie). Le diamètre moyen des particules est de $10 \mu m$.



Figure 1 : Cendres volantes naturelles et micronisées

Les suspensions concentrées étudiées sont obtenues par mélanges des différents constituant avec de l'eau et des adjuvants liquide ou poudre de l'industrie du béton. Le rôle de ces adjuvants est de défloculer ou limiter les effets de ségrégation sous cisaillement en modifiant la viscosité du fluide suspendant.

La viscosité des suspensions est étudiée à l'aide d'un rhéomètre plan-plan Physica Rheo-logic (Rheolab MC20) (diamètre 2,5 cm). Les surfaces des outils sont lisses ou rugueuse avec un gap de 0,3 mm et de 1 mm respectivement. Les courbes d'écoulement sont obtenues à l'issue d'essais d'une durée de 10 minutes conduits à vitesse imposée (rampe continue de 0 à 700 s⁻¹). L'évolution de la viscosité en fonction du temps (à vitesse de cisaillement constante égale à 200 s⁻¹) est étudiée durant 10 minutes. Ces essais permettent l'évaluation des viscosités en régime quasi stationnaire.

3. Résultats expérimentaux

3.1 Suspensions simples

Dans un premier temps le comportement rhéologique des suspensions concentrées de particules et d'eau, avec un superplastifiant SP (6% en masse de la masse d'eau) et un viscosifiant VEA (0.45% en masse de la masse d'eau). Les essais sont réalisés avec les outils lisses.

Les courbes expérimentales obtenues avec les cendres volantes naturelles et micronisées indiquent un comportement rhéologique complexe typiquement non newtonien de type viscoplastique rhéofluidifiant [6]. La viscosité évolue avec le temps (figure 2).

Les valeurs des viscosités des suspensions de cendres, pour différentes fractions volumiques solides, sont identifiées en régime stationnaire (fin de courbe de la figure 2). Ces viscosités sont comparées aux résultats obtenus dans les mêmes conditions avec des suspensions de particules de ciment et de carbonate de calcium. Les valeurs obtenues sont modélisées de façon satisfaisante par un modèle de type Krieger-Dougherty [5]. La viscosité plus élevée des cendres micronisées et son augmentation plus rapide avec la fraction volumique solide est imputable à la géométrie très irrégulière des particules broyées.



Figure 2 : Viscosité de la suspension de cendres naturelles; vitesse de cisaillement constante (200 s-1)

Les données relatives aux cendres et au ciment ont été analysées selon le concept de suspension des grains enrobés [7,8]. En associant une épaisseur d'enrobage différente Ei_P (évaluée en relation avec la surface spécifique des particules Si_P) pour les différents types de particules i on peut calculer la fraction volumique des unités structurelles $\phi_{i_{US}}$ permettant d'aboutir à la superposition des courbes expérimentales :

$$\phi i_{\rm US} = \phi i \cdot \left(1 + E i_{\rm P} \cdot S i_{\rm P} \right) \tag{1}$$

Cette superposition de courbe est modélisée par le modèle de Krieger-Daugherty avec une fraction d'empilement maximale des unités structurelles ϕ_{USmax} de 0,75, c'est à dire indépendante de la granulométrie et de la forme des particules étudiées (figure 3).



Figure 3 : Viscosité des suspensions des cendres volantes et du ciment selon le modèle de grains enrobés

3.2 Suspensions de mélanges de cendres

Des mélanges de cendres naturelles et micronisées avec de l'eau et le VEA sont étudiés pour deux valeurs de fraction volumique solide (0,35-0,40) (figures 4 et 5). Les proportions de chaque cendre évoluent de 0 à 100%. Les essais sont réalisés avec les outils lisses et les viscosités présentées sont les viscosités apparentes obtenues à partir des courbes d'écoulement pour différentes vitesses de cisaillement (essais à vitesse imposée et rampe continue).

Toutes les courbes indiquent une valeur minimale de viscosité obtenue pour une fraction de particules fines (cendres micronisées) voisine de 30 à 40%, indépendamment de la vitesse de cisaillement étudiée [9,10]. Sur un critère de fluidité optimale à ϕ donné, un mélange de cendres optimum est ainsi identifié. La viscosité de ce mélange optimum décroît lorsque la vitesse de cisaillement augmente et croît avec la fraction volumique solide du mélange.



Figure 4 : Viscosité de suspensions eau-mélanges de cendres naturelles-cendres micronisées (fraction volumique solide total 0,4) pour différentes vitesses de cisaillement.

En reprenant le concept d'enrobage de grain, les courbes de viscosité obtenues sur les mélanges de cendres naturelles et micronisées peuvent être comparées aux résultats du modèle (fig.5).

Le modèle de viscosité de référence est (où μ_o est la viscosité du fluide suspendant):

$$\mu = \mu_o \left(1 - \frac{\phi i_{US}}{\phi_{US \max}} \right)^{-q}$$
(2)

Un modèle simple de mélange consiste à remplacer $\phi_{I_{US}}$ par $\phi_{I_{US}} + \phi_{2_{US}}$ dans l'équation (2). Dans ce cas, la viscosité évolue linéairement avec la proportion de cendres micronisées. Ce type d'évolution ne retraduit pas la présence du minimum de viscosité indiqué par les résultats expérimentaux.

Un modèle de suspension imbriqué peut être proposé. La viscosité μ_2 de grain enrobé 2 dans le fluide 1 (constitué d'eau et grain 1 enrobé) de viscosité μ_1 (calculée selon (2))est estimée :

$$\mu_{2} = \mu_{1} \left(1 - \frac{\phi 2_{US}}{\phi_{US \max}} \right)^{-q}$$
(3)

De même la viscosité de grain enrobé 1 dans le fluide 2 (eau et grain 2 enrobé) de viscosité μ_2 (calculée selon (2)) est identifiée :

$$\mu_{1} = \mu_{2} \left(1 - \frac{\phi l_{US}}{\phi_{US \max}} \right)^{-q}$$
(4)

La viscosité du mélange $\mu_{mél}$ est donnée par :

$$\mu_{\text{mél}} = \max(\mu_1, \mu_2) \tag{5}$$

Ce modèle permet un meilleur ajustement sur les résultats expérimentaux (fig. 5). Le minimum de viscosité est induit. Les épaisseurs d'enrobage estimées pour chaque courbe évoluent en fonction de la vitesse de cisaillement et de la fraction volumique du mélange. L'épaisseur E_p décroît avec la vitesse de cisaillement et croît avec la taille des particules.



Figure 5 : Viscosité des mélanges cendres naturelles-cendres micronisées selon le concept de grains enrobés

3.3 Suspensions de cendres et ciment

Des essais à vitesse de cisaillement imposée (rampe de 0-200 s⁻¹ aller et retour) ont été réalisés sur des mélanges bidisperses de cendres plus concentrés ($\phi = 0,4$ et 0,45 dans de l'eau avec VEA) à l'aide d'outils présentant des surfaces rugueuses afin d'éliminer l'éventuel glissement [11,12]. Un modèle de type Bingham [13,14] est ajusté sur les courbes d'écoulement ainsi obtenues. Le seuil d'écoulement τ o et la viscosité plastique μ_p , présentent une valeur minimale très marquée pour une même fraction de cendres micronisées. Cette fraction est cependant différente de celle obtenue lors des essais sur outil lisses.

Le même protocole a été utilisé pour analyser le comportement de suspensions de ciment-cendres naturelles et ciment-cendres micronisées. Ceci permet d'identifier un minimum des seuils et des viscosités plastiques de ces mélanges. Ce minimum n'est cependant pas trop marqué.

Une dernière série d'essai est réalisées sur des suspensions obtenues par le mélange du ciment avec le mélange optimum des cendres (présentant une viscosité minimale). Ceci permet de limiter la viscosité apparente du fluide suspendant (voir équation (4)) et donc, en conséquence de limiter la viscosité apparente du mélange. Les résultats obtenus montrent que le seuil de cisaillement τ_o et la viscosité plastique η_p sont pratiquement indépendants de la fraction de cendres (dans une gamme allant de 0 à 60%) (figures 6 et 7).

Le modèle de viscosité présenté antérieurement n'a pas été ajusté sur ces résultats qui présentent une viscosité plastique et un seuil au lieu d'une viscosité apparente. Retenir une proportion optimale pour le mélange de cendres semble être une approche suffisante pour obtenir une rhéologie du mélange cendres et ciment peu affectée par le dosage en cendres.



Figure 6 : Seuil d'écoulement de suspensions à trois composants : ciment-cendres naturelles-cendres micronisées pour le mélange optimum de cendres (fraction volumique solide 0,4)



Figure 7 : Viscosité plastique de suspensions à trois composants : ciment-cendres naturelles-cendres micronisées pour le mélange optimum de cendres

4. Conclusions

Ce travail permet de présenter un modèle de viscosité pour des mélanges de particules en suspension concentrées. Ce modèle permet de limiter le nombre d'essais à réaliser pour identifier un optimum de composition au regard de critères rhéologiques. Il convient de réaliser des essais sur différentes suspensions simples pour identifier tous les paramètres du modèle et ainsi permettre de positionner le dosage donnant une viscosité minimale. Le concept semble également adapté vis-à-vis des fluides de Bingham. Ceci reste à développer afin de pouvoir optimiser des compositions de fluides à seuil extrudables.

Bibliographie

[1] R.P. Lohita, R.C. Joshi, V.S. Ramachandran, *Mineral admixtures Handbook*. Chap. 10 Mineral Admixtures pp 657-731.

[2] G. Belz, P. Caramucio, *Valorizzazione delle ceneri* provenienti dagli impianti di combustione a carbone, ENEL Produzione e Ricerca.

[3] A. Peled, Y. Akkaya, S.P. Shah, *Extruder fiber-reinforced cement composite containing fly ash*, International symposyum on management and use of coal combustion products, American Coal Ash Association Educational Foundation, January 10-14 1999 Florida.

[4] R .Srinivasan, *Rheological characterization of fiber reinforced cement composites processed by extrusion*, Northwestern Unyversity Evanston, IL march 28th, 1997.

[5] K.M. Hurysz, J.K. Cochran, *The application of models for high solid content suspensions to pastes*, Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) pp. 2047-2052.

[6] J.J. Stickel, R.L. Powell, *Fluid mechanics and rheology of dense suspensions*, Ann. Rev. Fluid Mech. (2005) 37/129-49.

[7] F. Decroix, Comportament Rhéologique des mortiers et bétons frais vibres/ Construction d'un modele et optimisation des compositions, These INSA Rennes (1999).

[8] Z. Toutou, *Rhéologie et formulations des géosuspensions concentrées/ évaluation des conditions d'extrudabilité*, These INSA Rennes (2002).

[9] J.S. Chong, E.B. Christiansens, A.D.Baer, *Rheology of concentrated suspensions*, Journal of applied polymer science, vol.15 pp. 2007-20021 (1971).

[10] C. Chang, R. Powell, *Effect of particle size distribution on the rheology of concentrated bimodal suspensions*, J.Rheology 38 (1), January/February 1994.

[11] A.U. Khan, B.T. Briscoe, P.F. Luckham, *Evaluation of slip in capillary extrusion of ceramic pastes*, Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 483-491.

[12] Z. Toutou, C. Lanos, P. Monnet, A. Pantet, *Rhéométrie des géosuspensions: de la pate de ciment au micro-béton*, Rhéologie, vol.4, 18-31.

[13] C.C. Ferraris, K.H. Obla, R. Hill, *The influence of mineral admixtures on the rheology of cement and concrete*, Cement and Concrete Research 31 (2001) 245-255.

[14] C.K. Park, M.N. Noh, T.H. Park, *Rheological properties of cementitious material containing mineral admixtures*, Cement and Concrete Research 35 (2005) 842-849

Intéraction sol-structure dans une problématique de pêche en milieu naturel marin

Identification du comportement tribologique des suspensions à l'aide d'un tribomètre

Y. Mélinge*, C. Lanos*, B. Vincent**

*LGCGM – Equipe Matériaux et thermique de l'habitat – EA 3913 INSA Rennes – 20 Av des Buttes de Coësmes – CS14315 – 35043 Rennes Cedex **IFREMER - Technologie des pêches – Centre de Brest – BP70 – 29280 Plouzane

Résumé : Dans cet article, nous mettons en évidence la loi d'évolution du coefficient de frottement dynamique d'une suspension concentrée issue d'un fond marin sur un corps solide en mouvement. L'hypothèse d'un comportement aux interfaces de type Mohr-Coulomb est formulée et confirmée expérimentalement. Pour réaliser ces travaux, un tribomètre et un modèle de calcul des paramètres de frottement sont développés. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre de l'étude d'impact environnemental des chaluts, engins utilisés pour la pêche. Les travaux sont menés en partenariat avec le centre Ifremer de Lorient.

Mots-clé : Suspensions naturelles, tribologie, tribomètre, drainage, cisaillement interfacial

1. Introduction

Dans le cadre de ces travaux nous traitons le thème d'impact environnemental des chaluts sur le milieu naturel. Ces « engins » de pêche, tractés par un chalutier peuvent être utilisés pour la pêche de fond. Dans ce cas, les chaluts sont équipés de part et d'autre de l'entrée du filet de panneaux dont le rôle est de stabiliser sa trajectoire et de maintenir l'entrée ouverte. Ces panneaux s'apparentent à des patins placés en incidence avec la direction principale d'avancement à l'image d'une paire de skis freinant dans une descente.

L'étude du frottement du patin avec le fond marin, contribuant à l'équilibre mécanique de cet élément [1] est présentée.

En condition de laboratoire, nous avons recréé expérimentalement ces conditions interfaciales au moyen d'un tribomètre. Pour les besoins de l'étude, nous avons développé une technologie pion sur plan rotatif à oscillation harmonique utilisée en vitesse de rotation imposée.

Le matériau étudié est issu du milieu naturel et s'apparente à une boue sableuse prélevée à la pelle mécanique en pleine mer.

Dans cet article, nous présentons tout d'abord la technologie que nous avons développé pour réaliser ces travaux ainsi que la méthode d'estimation du coefficient de frottement dynamique. Nous admettons que le matériau présente une loi de contact de type Mohr-Coulomb. Ensuite, nous présentons les protocoles expérimentaux retenus pour la réalisation des essais.

Ces travaux mettent en évidence le comportement tribologique du matériau en contact avec un plan solide en mouvement dans un intervalle de vitesse de cisaillement imposé compris entre 0 et 2 m/s. finalement, nous montrons que le caractère drainant de ce type de matériau conditionne la loi de frottement.

2. Moyens expérimentaux

La caractérisation tribologique des matériaux est réalisée au moyen d'un tribomètre à oscillation harmonique

schématisé sur la figure 1. La technologie retenue est de type pion sur plan et l'échantillon à caractériser est de forme cylindre de diamètre D et de hauteur H. La cellule de mesure des efforts fonctionne en porte à faux et utilise

quatre points de mesure (capteurs de force ELW-B1 associé à un boîtier de conditionnement MSC6 Entran).



Figure 1 : Schématisation du tribomètre.

Le chemin de frottement est lisse et circulaire de rayon R (R>>D). L'originalité de ce banc d'essai est donnée par l'inclinaison de l'axe réel du plateau de frottement par rapport à l'axe vertical. Cette inclinaison impose un déplacement alterné vertical de l'échantillon par rapport au porte échantillon et qui induit une composante de frottement sur la génératrice du cylindre. L'évolution de la position du plateau au cours du temps est de forme sinusoïdale. La mise en mouvement du plateau est réalisée par un moteur CC CEM M26 de 5kW de puissance. Le couple maximum est imposé par le circuit de puissance et de contrôle de la vitesse de rotation et présente une valeur de 15 mN. La vitesse de rotation maximum est de 3000tr/min. Celle ci est contrôlée au moyen d'une sonde tachymétrique. Les essais sont réalisés à vitesse imposée et un chargement normal est imposé en tête de l'échantillon (z = H) au moyen de masses étalons. Celles ci reposent sur un système d'application d'effort placé sur l'échantillon et qui permet d'équi-répartir le chargement. L'ensemble des données délivrées par les capteurs de force et la sonde tachymétrique sont enregistrées au moyen d'une centrale d'acquisition de données SI3535F Schlumberger et pilotée par le logiciel scorpio. Une analyse préliminaire permet d'adapter la fréquence d'échantillonnage en fonction des besoins par l'analyse du contenu énergétique des signaux enregistrés.

L'étude mécanique du système est réalisée en deux étapes successives. Tout d'abord, on procède à l'étude de l'équilibre de l'échantillon au moyen des théorèmes généraux. Le bilan des torseurs, leurs simplifications et le transport de chacun d'eux au centre de gravité du porte échantillon (point G) est recensé dans le tableau 1. La figure 2 présente le système de notation des efforts pris en compte.



Figure 2 : Bilan des torseurs appliqués sur l'échantillon : en F, torseur résultant de l'application du chargement ; en G', le poids propre de l'échantillon ; en B, le torseur résultant de

l'application du frottement sur la génératrice du cylindre ; en R, torseur résultant de l'application du frottement sur la face inférieure de l'échantillon.

Tableau 1 : Recensement des torseurs appliqués à l'échantillon.

Expression des torseurs au point d'application des forces	transport des torseurs en G

$\left\{\vec{\tau}_{PE \to E}\right\}_{B} = \begin{cases} B_{x} & M_{Bx} \\ B_{y} & M_{By} \\ B_{z} & M_{Bz} \\ \end{cases}_{B}$	$\left\{ \overline{\tau}_{PE \to E} \right\}_{G} = \left\{ \begin{matrix} B_{x} & GG'_{y} B_{z} + M_{Bx} \\ B_{y} & -GG'_{x} B_{z} + M_{By} \\ B_{z} & GG'_{x} B_{y} - GG'_{y} B_{x} + M_{Bz} \\ \end{matrix} \right\}_{G}$
$\left\{\vec{\tau}_{F\to E}\right\}_F = \begin{cases} 0 & 0\\ F & 0\\ 0 & 0 \end{cases}_F$	$\left\{ \vec{\tau}_{F \to E} \right\}_G = \left\{ \begin{matrix} 0 & 0 \\ F_y & 0 \\ 0 & GF_x \cdot F_y \end{matrix} \right\}_G$
$\left\{ \vec{\tau}_{P \to E} \right\}_{G'} = \begin{cases} 0 & 0 \\ P & 0 \\ 0 & 0 \\ \end{cases}_{G'}$	$\{\vec{\tau}_{P \to E}\}_{G} = \begin{cases} 0 & 0 \\ Py & 0 \\ 0 & GG'x.Py \end{bmatrix}_{G}$
$\left\{ \vec{\tau}_{R \to E} \right\}_{R} = \left\{ \begin{matrix} R_{x} & M_{Rx} \\ R_{y} & M_{Ry} \\ R_{z} & M_{Rz} \end{matrix} \right\}_{R}$	$\left\{\vec{\tau}_{R \to E}\right\}_{G} = \left\{\begin{matrix} R_{x} & M_{Rx} + GR_{y} \cdot R_{z} \\ R_{y} & M_{Ry} - GR_{x} \cdot R_{z} \\ R_{z} & M_{Rz} + GR_{x} \cdot R_{y} - GR_{y} \cdot R_{x} \\ \end{matrix}\right\}_{G}$

Ensuite on procède à l'étude de l'équilibre du porteéchantillon, figure 1 et tableau 2. Aux torseurs précédents s'ajoute le poids propre de cet éléments et les torseurs mécaniques appliqués au point de mesure A', B', C', D'.

Tableau 2 : Recensement des torseurs appliqués au porte échantillon.

Expression des torseurs au point d'application des forces	Expression des torseurs en G
$\left\{\vec{\tau}_{E \to PE}\right\}_{B} = \begin{cases} -B_{x} & -MBx \\ -B_{y} & -MBy \\ -Bz & -MBz \\ \end{bmatrix}_{I}$	$\left\{ \vec{\tau}_{E \to PE} \right\}_{G} = \left\{ \begin{matrix} -B_{x} & -M_{Bx} - GB_{y} \cdot B_{z} \\ -B_{y} & -M_{By} + GB_{x} \cdot B_{z} \\ -B_{z} & -M_{Bz} - GB_{x} \cdot B_{y} + GB_{y} \cdot B_{x} \end{matrix} \right\}_{G}$
$\{\bar{\tau}_{A'\to PE}\}_{A'} = \begin{cases} A'_{x} & 0\\ 0 & 0\\ 0 & 0 \end{cases}_{A'}$	$\left\{ \vec{\tau}_{A' \to PE} \right\}_{G} = \begin{cases} A'_{x} & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & -GA'_{y} \cdot A'_{x} \end{cases}_{G}$
$\left\{ \vec{\tau}_{B' \to PE} \right\}_{B'} = \begin{cases} B'_x & 0\\ 0 & 0\\ 0 & 0 \\ \end{cases}_{B'}$	$\left\{ \vec{\tau}_{B' \to PE} \right\}_{G} = \begin{cases} B'_{x} & 0\\ 0 & GB'_{z} \cdot B'_{x}\\ 0 & -GB'_{y} \cdot B'_{x} \end{cases}_{G}$
$\left\{ \vec{\tau}_{C' \to PE} \right\}_{C'} = \begin{cases} C'_x & 0\\ 0 & 0\\ 0 & 0 \\ \end{cases}_{C'}$	$\left\{ \vec{\tau}_{C' \to PE} \right\}_{G} = \begin{cases} C'_{x} & 0 \\ 0 & GC'_{z} \cdot C'_{x} \\ 0 & -GC'_{y} \cdot C'_{x} \end{cases}_{G}$
$\left\{\vec{\tau}_{D' \to PE}\right\}_{D'} = \begin{cases} 0 & 0 \\ D' y & 0 \\ 0 & 0 \\ \end{pmatrix}_{D'}$	$\left\{ \vec{\tau}_{D' \to PE} \right\}_{G} = \begin{cases} 0 & 0 \\ D' y & 0 \\ 0 & -GD'_{x} \cdot D'_{y} \end{cases}_{G}$

L'écriture des termes d'accélération conduit finalement à la mise en évidence des torseurs équivalents en B correspondant au frottement sur la génératrice de l'échantillon et en R correspondant au frottement au contact de l'échantillon et du plateau. La relation entre l'enregistrement des mesures sur les capteurs et les conditions de frottement aux interfaces est alors exploitable.

3. Application

3.1 Matériaux utilisés

les matériaux utilisés sont issus du milieu marin et prélevés à la pelle mécanique lors de sorties en mer réalisées par les services de l'Ifremer. Le mélange liquide-solide disponible présente une teneur en eau moyenne de 33,8% qui est conservée dans la suite des travaux. La granulométrie effectuée au granulomètre laser est étendue entre 10^{-4} et 1 mm, figure 3. Les granulats, coquillages, ... sont rejetés de l'analyse. Sur la figure, on distingue un mode principal centré à 100 µm tandis qu'un second se distingue autour de 10 µm. L'identification du comportement mécanique en condition statique révèle un comportement intrinsèque de type Mohr-Coulomb. L'angle de frottement, ϕ , est de 0,54 rad tandis que la cohésion est de 37 kPa.



Figure 3 : Courbe granulométrique du matériau étudié.

3.2 Protocoles expérimentaux

Dans le cadre de cette étude, le porte échantillon est équipé d'un chemisage dont la rugosité et la nature du matériau est identique au plateau. Ceci permet d'exploiter les deux torseurs simultanément en couvrant une large gamme de vitesse pour l'identification d'une même loi d'interface. Avant son utilisation, il convient de procéder à l'étalonnage du système. Celui-ci est réalisé de façon statique par application de charges étalons sur le porte échantillon. Cette procédure permet d'identifier les lois de calage de chaque capteur de force. Au cours de la caractérisation, le tassement de l'échantillon est négligé. Le mélange liquide solide est préparé à teneur en eau fixée en utilisant un protocole traditionnel de mouillage. Après une phase de mise au repos pour homogénéiser le mélange, l'échantillon est conditionné dans le porte échantillon et sa masse est imposée. Celui-ci subit une consolidation pendant 3 heures en accord avec la réponse statique du matériau (cisaillement direct). Le chargement de consolidation retenu correspond à un chargement statique équivalent au poids relatif d'un panneau de chalut reposant sur le massif naturel. Au terme de cette période, l'échantillon est pesé et sa hauteur est contrôlée.

L'ensemble porte échantillon et échantillon est placé sur le tribomètre. Les interfaces sont cisaillées pour différentes valeurs de chargement normaux appliqués en tête de l'échantillon sans que chaque phase de cisaillement n'excède une durée de quelques secondes (afin de pouvoir négliger l'échauffement des interfaces). Il convient d'enregistrer, néanmoins, au moins une période complète d'oscillation de l'échantillon (notamment pour les très faibles vitesses de rotation).

3.3 Traitement des données

Dans le cadre de ces travaux, on admet que la loi de frottement aux interfaces est de type Mohr-Coulomb. On distingue un paramètre de cohésion, C_d et le paramètre de frottement dynamique, μ_d , à l'image du comportement intrinsèque. Chaque signal enregistré fait l'objet d'une analyse de régression. Le caractère sinusoïdal des réponses est patent. Toutefois, la pulsation du signal modèle est estimée en moyenne et la valeur de l'écart type permet de tester la fiabilité de l'hypothèse d'incompressibilité du mélange considérée pour la modélisation. La présence de déphasages est également imposés par cette hypothèse. Le traitement et l'interprétation des paramètres de frottement sont possibles si pour une vitesse de cisaillement identique à l'interface matériau/plateau et pour les différents chargements il correspond une vitesse de cisaillement identique à l'interface matériau/porte échantillon. Ce critère est illustré sur l'organigramme du tableau 3 indiquant bien un comportement tribologique de type Mohr-Coulomb.

Tableau 3 : Etapes de traitement des données d'un essai au tribomètre.



	Abandon de la
Courbe de frottement VALIDE	courbe de
Modification de la condition Vi	frottement
(cas de l'illustration)	Modification de la
(ETAPE 2)	condition Vi
	(ETAPE 2)

4. Résultats

La figure 4 synthétise les résultats tribologiques identifiés dans un intervalle de vitesse de cisaillement compris entre 0 et 2 m/s qui correspond à la gamme de vitesse utilisée par des engins de pêche. Les résultats liés au paramètre de frottement sont exprimés en movenne pour chaque condition de vitesse. Les données disponibles en condition quasi statique (1,5 mm/s) sont obtenues par l'interprétation du torseur équivalent au contact matériau/porte échantillon. L'angle de frottement dans ce cas est de 0,18 rad. L'augmentation de la vitesse entraîne une diminution de l'angle de frottement et nous proposons une modélisation de la forme : $\mu_d = -0.046.V +$ 0,179. Le coefficient de régression est de 0,86. Une série d'essais réalisés en condition non consolidée montre la répétabilité des résultats bien que dans ces conditions les valeurs du coefficient de frottement présente logiquement de grandes disparités.



Figure 4 : Evolution de l'angle de frottement dynamique en fonction de la vitesse de cisaillement.

La mesure de la teneur en eau avant et après chaque essai montre une variation moyenne de 26,4%, ce qui suggère la possible création d'un film fluide aux interfaces et les faibles valeurs de l'angle de frottement. Pour compléter ce point de vue, nous avons été amené à suivre les conditions de drainage au cours d'un essai pour la condition de vitesse de cisaillement à 2m/s. Le test de frottement entraîne l'abrasion de l'interface matériau/plateau qui peut conduire à un dépôt sur le plateau. Au cours des phases de cisaillement, pour chaque chargement, celui ci est prélevé pour estimer la variation de masse de l'échantillon. Celle ci est reliée au chargement normal compte tenu que les durées de cisaillement sont équivalents. Les résultats sont présentés sur la figure 5. Au cours de l'essai, l'évolution du chargement imposé en tête de l'échantillon est monotone et croissant. On remarque que le drainage est permanent durant l'essai même si une valeur asymptotique apparaît assez rapidement, ce qui pourrait confirmer que la loi de frottement proposée est influencée par le drainage du matériau.



Figure 5 : Estimation de l'aptitude au drainage du mélange liquide/solide au cours d'un test de cisaillement V = 2m/s.

5. Conclusion

Dans cet article nous avons présenté l'étude tribométrique de mélanges sableux vaseux en contact avec une paroi lisse dans le but de simuler le frottement d'éléments stabilisateur des chaluts en contact avec le fond marin. Ces travaux intègrent une problématique d'étude d'impact des engins de pêche sur les fonds marins. A cet effet, un tribomètre a été mis en œuvre et les essais réalisés permettent d'évaluer l'évolution du coefficient de frottement dynamique en fonction de la vitesse frottante. La réalisation d'un test d'aptitude au drainage du matériau laisse penser qu'un problème de lubrification apparaît au cours de la caractérisation et qu'il conviendrait d'étudier plus en détail.

6. Références

[1] Vincent, B. Mélinge, Y. Laguionie, P. Vuez, A. Lanos, C. *Modélisation des efforts exercés sur un panneau de chalut.* Synthèse de travaux de recherche pour l'ifremer (2006).

[2] Bureau, L. Elasticité et rhéologie d'une interface macroscopique : du piégeage au frottement solide. Thèse de doctorat, Université de Paris VII, Paris, France (2002).

Ecoulement et blocage de mélanges granulaires en présence d'obstacles

Fabien Gaulard¹, Nicolas Roussel² et François Chevoir¹

1. Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil, UMR LCPC-ENPC-CNRS, Institut Navier, Champs sur Marne 2. Division Béton et Composites Cimentaires, LCPC Paris

Résumé : L'écoulement d'un matériau granulaire en conduite verticale est contrôlé par la taille de l'ouverture et se bloque par formation de voûtes. Nous considérons la situation où l'obstacle contrôlant le débit est un tamis. Le matériau granulaire est un mélange bi-disperse. L'étude expérimentale détermine le diagramme des régimes d'écoulement en fonction de la composition du mélange et du rapport entre les tailles des trous et des grains. On observe trois situations : écoulement stationnaire, blocage et colmatage progressif. Nous discutons le régime d'écoulement stationnaire, pour lequel les dépendances du débit en fonction des deux paramètres généralisent la loi connue pour un écoulement mono-disperse à travers un orifice, et nous étudions plus particulièrement l'approche du seuil de blocage.

Mots-clé : Ecoulement, Blocage, Granulaire, Obstacles

1. Introduction

L'écoulement de béton frais dans un coffrage est gêné par la formation de voûtes de granulats au niveau des ferraillages, pouvant conduire au blocage [1]. Une étude est menée en modélisant le béton frais par une suspension concentrée de billes dans un fluide à seuil dont on étudie l'écoulement dans une boîte en L [2]. Plus généralement, ceci rejoint la question de la filtration et du colmatage d'une suspension granulaire dans un matériau poreux [3-5]. Afin d'améliorer la compréhension de ce phénomène (influence de la composition du mélange et de la géométrie des obstacles), nous avons mené une étude expérimentale à l'aide d'un matériau granulaire modèle. Il s'agit ainsi d'une approche purement granulaire, où le fluide interstitiel est remplacé par un matériau granulaire sec constitué de grains fins, qui constitue un fluide à seuil particulier [6,7]. Le matériau est un mélange granulaire bi-disperse, dont la rhéologie commence à être étudiée [8]. Le ferraillage est représenté par un tamis à maille variable. Si l'écoulement d'un matériau granulaire monodisperse à travers un orifice (trémies, silos) a été largement étudiée [9-12], l'étude d'un mélange bidisperse reste limitée [13,14], et la configuration étudiée est complètement originale. Nous présentons le dispositif expérimental et les régimes d'écoulement en Sec.2, tandis que la Sec.3 est dédiée à la discussion des écoulements stationnaires jusqu'au seuil de blocage.

2. Description des expériences

Le matériau granulaire est un mélange bi-disperse de billes de verre avec un fort contraste de taille entre petits et gros grains (diamètres $d_1 = 80 \ \mu\text{m}$ et $d_2 = 800 \ \mu\text{m}$), dont on varie la proportion massique P de gros grains (voir Tab.I). On tiendra compte dans la suite des variations de la masse volumique ρ en fonction de P [15], dont les mesures réalisées en statique sont indiquées dans le Tab.I. Elle est un peu inférieure en écoulement [16] (de 10% pour $P \approx 50\%$ [13]) mais on n'en tiendra pas compte. La distance caractéristique λ entre gros grains, estimée par $\lambda/d_2 \approx P^{-1/3}$, reste petite (2 pour 10 % et 1,25 pour 50%). La rhéologie des matériaux granulaires fins (taille inférieure à une centaine de µm) étant sensible à l'humidité relative [17-21], elle a été mesurée pour une partie des expériences. Le dispositif d'écoulement est une conduite verticale de section carrée (10 cm x 10 cm), dont deux parois en verre sont transparentes et les deux autres sont en aluminium, déjà utilisée pour l'étude des zones de cisaillement près des parois [22]. La hauteur de la colonne est de 1,5 m, ce qui permet de manipuler environ 30 kg de matériau. Le débit est contrôlé par des tamis calibrés à maille carrée de largeur L variable (il s'agit de la taille des trous). Le nombre N(L) de trous est indiquée dans le Tab.I. Le mélange granulaire, réalisé manuellement après tamisage des billes, est versé dans la conduite, avec précaution pour tenter de respecter l'homogénéité du mélange (mais une certaine ségrégation est inévitable). Après retrait d'une glissière située 1,5 cm

L (mm) (N)	1 (4110)	1,25 (2830)	1,6 (1736)	2 (1190)	3,15 (516)	4 (343)
P (ρ - kg/m³)						
0 % (1500)	2	2	2	3	1	1
10% (1497)	4	2	1	1		1
15% (1534)	4	5 2	1	1	2	1
25% (1613)		1 2	2	2	1	1
50% (1784)	1	4	4	3	1	1
100% (1555)	1	1	2	3	2	1

Tableau I : Régimes d'écoulement en fonction de la largeur *L* et de la proportion *P*: blanc : écoulement stationnaire, tireté : colmatage progressif, grisé : blocage. Le chiffre indique le nombre d'essais.



Figure 1 : Evolution de la masse écoulée (P = 15%) : (a) Ecoulements stationnaires et ajustement linéaire, (b) Colmatage progressif.

au-dessus du tamis, l'évolution temporelle de la masse écoulée M(t) est mesurée grâce à une balance électronique (une mesure toutes les 0,6 s, avec une précision de 20 g pour les forts débits et 0,01 g pour les situations de colmatage rapide).

Le tableau I regroupe les 69 essais réalisés. La Figure 1 montre les courbes M(t) caractéristiques. On observe trois régimes. A grand L et/ou petit P, l'écoulement est stationnaire et bien reproductible. La courbe M(t) est raisonnablement linéaire (Fig. 1a), ce qui permet de définir un débit massique Q(L,P) avec une barre d'erreur associée à la variation temporelle du débit. A petit L et/ou grand P, on observe un blocage presque immédiat de l'écoulement, très reproductible. Dans une gamme intermédiaire, on observe un colmatage progressif, dont la reproductibilité est plus délicate (Fig. 1b). Pour mesurer les fluctuations, liées à la proximité du blocage, aux hétérogénéités du mélange et/ou à l'humidité, les essais sont reproduits plusieurs fois. La Figure 2 regroupe l'ensemble des mesures de débit Q(L,P) des écoulements stationnaires.



Figure 2 : Débit massique : (a) Q(L) pour différents P, (b) Q(P) pour différents L.

3. Loi de débit et seuil de blocage

Nous cherchons maintenant à décrire quantitativement l'augmentation du débit avec L, sa diminution avec P, ainsi que l'influence de P sur le seuil de colmatage. Nous commencons par rappeler succinctement la loi de débit (dite de Beverloo) identifiée pour des grains de taille ds'écoulant à travers un orifice unique de diamètre L $Q(L) = A\rho g^{1/2} (L - kd)^{5/2}$ [9-12], où g désigne la gravité et A et k sont deux nombres sans dimension. En dimension 2, nous avons vérifié avec précision la validité de cette loi, où l'exposant 5/2 est remplacé par un exposant 3/2 [23]. Une interprétation simple de cette loi est le modèle dit de « voûte libre » : le débit est contrôlé par la formation/destruction continuelle de voûtes s'appuvant sur l'ouverture. Les grains arrivent depuis l'amont jusqu'à ces voûtes, où leur énergie cinétique est nulle. Lorsque la voûte cède, les grains tombent en chute libre. Leur vitesse moyenne au moment de franchir l'ouverture est donc de l'ordre de $(gL)^{1/2}$, si la hauteur caractéristique de la voûte est d'ordre L. Le débit massique est obtenu en multipliant par la section de l'ouverture (d'ordre L^2) et la masse volumique du matériau en écoulement ρ . Cette image simple doit être corrigée par le phénomène de blocage lorsque l'ouverture devient comparable à la taille des grains d. Le rapport L^* = L/d conduisant au blocage est d'ordre 5 en 3D, entre 3 et 6 en 2D [16, 23, 24]. Le facteur k, généralement compris entre 1 et 2 est liée à la « zone annulaire » bordant l'ouverture sur laquelle s'appuient les voûtes et interdite à l'écoulement. Le préfacteur A, de l'ordre de 0,6, dépend de la forme de l'orifice, de celle des grains et de la géométrie du convergent au voisinage de l'ouverture. Une généralisation de cette loi au cas d'un mélange bi-disperse a été démontrée [13,14] : le facteur correctif de zone annulaire devient k $\langle d \rangle$, où $\langle d \rangle$ désigne un diamètre moyen des grains et k reste compris entre 1 et 2. Une transition de ségrégation est observée lorsque le réseau de gros grains se met à percoler, soit pour $P \ge 70$ % si $d_2/d_1 \ge 10$ - ce n'est donc pas la situation considérée dans cette étude.

Pour P = 100%, l' écoulement est stationnaire jusqu'à L = 2 mm. Ainsi, le passage d'une seule à une collection d'ouvertures voisines diminue fortement L^* , qui devient de l'ordre de 2. L'explication tiendrait à la moindre robustesse des voûtes qui ne disposent que de l'épaisseur d'un fil de fer pour s'accrocher. Pour P = 0%, le blocage devrait alors intervenir pour L d'ordre 2 x 80 µm, mais on n'a pu tester que des tailles de tamis de 0,4 et 0,63 mm. En supposant que tous les trous jouent un rôle identique (négligeant ainsi d'éventuels effets de paroi), la généralisation de la loi de Beverloo prédit un débit adimensionné par trou $Q / \rho g^{1/2} d_1^{5/2} N(L)$:

$$q^{*}(L/d_{1}, P = 0\%) = A(L/d_{1} - k)^{5/2}.$$
 (1)

Un ajustement est proposé sur la Fig.3a, qui donne $A \approx 1,6$ et k proche de 0. L'estimation (1) semble donc raisonnable, malgré la simplicité des approximations effectuées.

Le débit ne semble plus dépendre de la composition P du mélange pour des tailles L de trous assez grandes (Fig. 2a). Cet effet est d'autant plus marqué que P est élevé (Fig.2b). A contrario, cette dépendance est forte au voisinage du seuil de blocage, qui passe de quelques centaines de μ m pour P = 0% à environ 1 mm dès que P = 10% jusqu'à moins de 2 mm lorsque P atteint 100%.



Figure 3 : Loi de débit à travers un tamis - comparaison modèle/expériences (a) Cas mono-disperse : ajustement (1), (b) Cas bi-disperse : ajustement (2), (c) Seuil de colmatage.

En somme, le seuil de blocage resterait de l'ordre de quelques tailles des plus gros grains présents, même pour de faibles proportions, et le débit ne dépendrait presque plus de la composition P du mélange à distance du seuil de blocage où le caractère granulaire s'estompe. On propose la description quantitative suivante de cet effet :

$$Q(L,P) = Q(L,P=0)f\left(\frac{L}{L^*d_2}\right),$$
(2)

où le seuil de blocage $L^*(P)$, exprimé en taille de gros grains, dépend de la composition du mélange et la fonction f(x) vaut 0 pour x = 1, démarre très brutalement pour x > 1 et tend rapidement vers 1 pour x > 2. On choisit par exemple $f(x) = 1 - x^{-n}$ avec n grand. L'ajustement réalisé sur la Fig.3b donne n d'ordre 5 (sauf pour P = 50% où $n \approx 3$). Les variations de L^* en fonction de P sont présentées sur la Fig.3c.

L'étude du colmatage progressif [25], observé dans une gamme étroite de L et de P, semble mettre en évidence deux régimes de variation du débit, de type exponentiel: l'initiation du colmatage (piégeage des gros grains dans les mailles du tamis), puis la filtration des petits grains à travers le gâteau de filtration.

4. Conclusion

Cette étude a déterminé un diagramme des régimes d'écoulement de mélanges granulaires en présence d'obstacles, ainsi qu'une quantification de la loi de débit d'origine essentiellement géométrique (rapports entre des dimensions caractéristiques). D'autres facteurs (caractéristiques mécaniques et forme des grains, forme des obstacles, fluide interstitiel, cohésion en présence d'humidité) jouent aussi certainement un rôle important.

[1] Roussel N., Staquet S., D'Aloia Schwarzentruber L., Le Roy R., Toutlemonde F., SCC casting prediction for the realization of prototype VHPC-precambered composite beams, accepté dans *RILEM Materials and Structures* (2006).

[2] Nguyen T-L-H., *Outils pour la modélisation de la mise en oeuvre des bétons*, Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (2008).

[3] Schwartz M., Wilkinson D., Bosterli M. et Hammond P., Particle filtration in consolidated granular systems, *Physical Review B*, 47, 4953-4958 (1993).

[4] Redner S. et Datta S., Clogging time of a filter, *Physical Review Letters*, 84, 6018-6021 (2000).

[5] Saada Z., *Etude expérimentale et théorique de l'injection d'une suspension dans un milieu granulaire*, Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (2003).

[6] GDR MIDI, On dense granular flows, *European Physics Journal E*, 14, 341-365 (2004).

[7] Chevoir F., Azanza E., da Cruz F., Koval Jr G., Prochnow M., Rognon P., Coussot Ph., Moucheront P., Roux J-N. et Tocquer L., Ecoulements granulaires : physique et applications, in *Rhéologie des pâtes et des milieux granulaires*, Collection Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Paris (2006).

[8] Rognon P., Roux J-N., Naaïm M. et Chevoir F., Ecoulements granulaires bidisperses sur plan incliné, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, Numéro spécial sur les sols hétérogènes (2007).

[9] Beverloo W. A., Leniger H.A. et Van de Velde J., The flow of granular solids through orifices, *Chemical Engineering Science*, 15, 260 (1961).

[10] Brown C.L. et Richards J.C., *Principles of Powder Mechanics* (Pergamon Press, Oxford, 1970).

[11] Nedderman R. M., Tüzün U., Savage S.B. et Houlsby G.T., The flow of granular materials - Discharge rate from hoppers, *Chemical Engineering Science*, 37, 1597-609 (1982).

[12] Nedderman R.M., *Statics and kinematics of granular materials* (Cambridge University Press, 1992).

[13] Arteaga P. et Tüzün U., Flow of binary mixtures of equal density granules in hoppers : size segregation, flowing density and discharge rates, *Chemical Engineering Science*, 45, 205-223(1990).

[14] Humby S., Tüzün U. et Yu A. B., Predictions of hopper discharge rates of binary granular mixtures, *Chemical Engineering Science*, 53, 483-494 (1998).

[15] de Larrard F., *Structure granulaire et formulation des bétons* (Collection Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Paris, 2000).

[16] Zuriguel I., Garcimartin A., Maza D., Pugnaloni L.A. et Pastor J.M, Jamming during the discharge of granular matter from a silo, *Physical Review E*, 71, 051303 (2005).

[17] Bocquet L., Charlaix E. et Restagno F., Physics of humid granular media, *Comptes Rendus Physique*, 3, 207-215(2002).

[18] Forsyth A-J., Hutton S. et Rhodes M.J., Effect of cohesive interparticle force on the flow characteristics of granular material, *Powder Technology*, 126, 150-154 (2002).

[19] Ovarlez G. et Clément E., Slow dynamics and aging of a confined granular flow, *Physical Review E*, 68, 031302 (2003).

[20] Bertho Y., Brunet Th., Giorgiutti-Dauphiné F. et Hulin J-P., Influence of humidity on granular packings with moving walls, *Europhysics Letters*, 67, 955-961 (2004).

[21] Rognon P., Roux J-N., Wolf D., Naaïm M. et Chevoir F., Rheophysics of cohesive granular materials, *Europhysics Letters*, 74, 644-650 (2006) - voir aussi dans ce volume.

[22] Chevoir F. et al., Dense granular flows in a vertical chute, *Actes de la Conférence Powders and grains 2001*, éditée par Kishino, Swets and Zeitlinger, Lisse, 399-402 (2001).

[23] Lançon P., *Etude expérimentale d'écoulements granulaires dans une trémie bidimensionelle*, Rapport de stage du DEA de Physique des Liquides, LMSGC (1996).

[24] To K., Lai P-Y. et Pak H.K., Jamming of granular flow in a 2D hopper, *Physical Review Letters*, 86, 71-74 (2001).

[25] Gaulard F., Roussel N. et Chevoir F., Ecoulement et blocage de mélanges granulaires en présence d'obstacles, *Actes des Journées Sciences de l'Ingénieur du LCPC*, Paris (2006).

Sédimentation de suspensions de particules non browniennes dans la laponite

Coulombel N.^a, <u>Gueslin B</u>.^{a,b}, Talini L.^a, Herzhaft B.^b, Peysson Y.^b, Allain C.^a

^{*a}Laboratoire FAST, Bât. 502 Campus universitaire 91405 Orsay cedex* ^{*b*}Institut Français du Pétrole, 1&4 Av. de Bois Préau 92852 Rueil Malmaison</sup>

Résumé : La sédimentation de particules non-browniennes monodisperses dans la laponite a été étudiée pour différentes fractions volumiques en particules. La laponite constitue un fluide de rhéologie complexe : fluide à seuil, thixotrope, rhéofluidifiant et qui vieillit. A cause du vieillissement du fluide, la sédimentation de la suspension s'arrête et ce pour toutes les fractions volumiques étudiées. La dynamique de la suspension évolue comme celle d'une particule isolée. Les particules s'agrègent localement pendant la sédimentation sans former de structure globale dans l'écoulement.

Abstract: The settling of non-Brownian particles in a non Newtonian fluid has been studied for various volume fractions. The suspending fluid is a suspension of clay plate-like particles (laponite) that constitutes a yield stress, shear-thinning, highly thixotropic aging fluid. Due to the aging of the fluid, the suspension stops for every volume fraction. The dynamics is well described by the settling dynamic of a single particle. Particles locally cluster without forming a structure in the entire settling cell.

Mots-clé : sédimentation, laponite, suspension

1. Introduction

Le transport de particules non-browiennes par des fluides non-newtoniens se retrouve dans de nombreuses applications industrielles comme l'évacuation des déblais par des fluides de forage pétrolier. En l'absence d'écoulement (arrêt de circulation), le phénomène de sédimentation de particules solides non-browniennes dans de tels fluides peut avoir lieu, il est complexe et encore mal compris. En particulier, la sédimentation de particules suspendues dans un fluide à seuil n'a pas encore été beaucoup étudiée. Pour cette étude, un fluide modèle a été choisi : une suspension de laponite (plaquettes d'argile) constituant un fluide transparent, rhéofluidifiant, à seuil et fortement thixotrope [i]. La sédimentation de particules isolées a été étudiée dans un précédent travail [ii], la sédimentation des particules a lieu sur une longueur finie avant de s'arrêter si les particules sont suffisamment petites car le fluide vieillit. La sédimentation de suspension de particules dans un fluide rhéofluidifiant a été étudiée (solutions de xanthane) [iii], elle montre une sédimentation sans front net de sédimentation et la formation de structures verticales sur toute la cellule de sédimentation. Ces structures sont responsables d'une accélération très importante de la sédimentation. Dans cet article, nous décrivons la sédimentation de suspensions de particules non-browniennes dans la laponite. Dans une première partie, nous présenterons le système expérimental. Ensuite, nous le validerons par l'étude de la sédimentation dans un fluide newtonien. Enfin les résultats obtenus dans la laponite seront décrits sur le plan qualitatif et quantitatif.

2. Dispositif expérimental

2.1 Fluide : suspension de laponite

Le fluide utilisé dans cette étude est une suspension aqueuse de plaquettes d'argile de laponite de qualité RD. Un protocole particulier a été mis en place pour préparer les suspensions de manière reproductible : 2,5 % en masse sont ajoutés sous azote à de l'eau à pH 10 puis mélangés à l'aide d'un agitateur magnétique. Ensuite pendant 10 jours l'échantillon est laissé au repos pour mûrissement et agité tous les deux jours.

La forte thixotropie des échantillons nécessite des précautions importantes ; ainsi avant chaque utilisation, les suspensions sont agitées à l'agitateur magnétique pendant une heure afin d'obtenir un état initial reproductible. Le comportement obtenu correspond à un système se structurant avec le temps (vieillissement). La mesure de l'évolution du gradient de vitesse sous contrainte imposée constante montre une évolution en exponentielle décroissante avec un temps caractéristique de l'ordre de 20 min [2] comme nous pouvons le voir sur la figure 1. Le caractère rhéofluidifiant peut être décrit par une loi de puissance avec un exposant n variant de 0,5 à 0,3 avec le vieillissement du fluide.



Fig. 1 : Evolution de la viscosité pendant l'application d'une contrainte de 0,2 Pa (contrainte correspondant à la contrainte exercée par les particules utilisées dans cette étude).

2.2 Particules

Les particules utilisées sont des particules de Zirblast de masse volumique 3,76 g/cm³. Ce sont des particules de broyage en céramique, blanches et d'une dureté très élevée, tamisées entre 150 et 160 μ m. Cette taille a été sélectionnée pour sonder la zone d'arrêt dans le fluide. Elles ont été utilisées à des fractions volumiques ϕ comprises entre 0,5 et 3 %.

2.3 Montage

La sédimentation a été réalisée dans des cellules de sédimentation rectangulaires en plexiglas de 12 cm de large, 20 cm de haut et 1,2 cm d'épaisseur. Une plaque de diodes éclaire la cellule de sédimentation par derrière : les particules sont alors repérées comme noires sur fond blanc. Une caméra de 12 bits de niveau de gris acquiert le signal sur toute la cellule. En fin de sédimentation une photo à courte distance est prise en différents endroits de la cellule.

2.4 Protocole expérimental

Un protocole expérimental spécifique a été mis en place et utilisé pour toutes les expériences. Le fluide est précisaillé à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une heure. Les particules sont ajoutées sous azote dans une bouteille spécifique. Le mélange est ensuite agité pendant 5 min à l'agitateur magnétique. Puis, le mélange (fluide + particules + barreau aimanté) est introduit dans la cellule de sédimentation à ras bord. Le tout est enfin agité à l'agitateur magnétique dans la cellule de sédimentation pour avoir un mélange homogène initialement. La sédimentation est observée pendant 2,5 heures. Les vues proches sont réalisées le lendemain avec un appareil photo.

3. Validation du montage

Nous avons validé notre dispositif expérimental avec un fluide newtonien (mélange eau/glycérol 20/80). La suspension présente un front net. La concentration en particules reste en moyenne égale à la concentration initiale en particule sous le front comme présenté figure 2.



Fig. 2 : Images de la sédimentation de particules de Zirblast de diamètres entre 150 et 160 μ m à 2% dans un mélage eau-glycérol (20-80).

4. Résultats dans la laponite

4.1 Résultats qualitatifs

Nous avons réalisé des expériences avec des fractions volumiques variant de 0,5 à 3%. Dans toutes les suspensions, nous avons repéré que la sédimentation présente un front net en début de sédimentation et finit par s'arrêter (il reste des particules en suspension avec un surnageant de fluide clair) comme nous pouvons le voir sur la figure 3. La hauteur finale du front ne varie pas significativement avec la fraction volumique.



Fig. 3 : Images de la sédimentation à 1,5%. Le cylindre noir au fond est le barreau aimanté utilisé pour l'agitation initiale

Nous pouvons repérer également sur ces images que la sédimentation présente à temps long un front diffus et en dessous une légère structuration. Cette structuration peut se repérer comme des « grumeaux » sur l'image à 9240 s. Nous pouvons repérer dans cette zone des

agrégats de particules comme le montre la figure 4. Toutes les expériences réalisées pour les différentes fractions volumiques présentent une structuration similaire.



Fig. 4 : Photo de la suspension à 1,5% prise le lendemain.

4.2 Résultats quantitaifs dans la laponite

Nous allons étudier en détails la sédimentation à 1,5 %. Pour décrire la dynamique générale, nous allons étudier l'évolution de la fraction volumique locale en particules. Celle-ci peut être repérée à l'aide de l'intensité lumineuse ; en effet les particules atténuent le signal lumineux et à cause de leur blancheur elles rediffusent aussi une partie du signal. La fraction volumique locale en particules est donc une fonction décroissante de l'intensité lumineuse locale perçue sur la caméra. Sur la figure 5, nous avons représenté l'intensité lumineuse moyennée sur une horizontale pour plusieurs positions dans la cellule. Nous pouvons ainsi repérer plusieurs régimes sur les différentes hauteurs. Nous pouvons repérer le front passer dans le haut la cellule de sédimentation (16 et 18 cm). A une hauteur intermédiaire (14 cm), le front ne passe pas mais l'intensité lumineuse augmente ce qui signifie que l'on se trouve dans la zone diffuse juste au dessous du front. Dans le reste de la cellule, l'intensité lumineuse varie assez peu : la concentration en particules reste en moyenne égale à la concentration initiale. A la fin de la sédimentation, la suspension présente en haut un assez fort gradient (issu du front diffus) et en dessous un gradient plus faible jusqu'au fond de la cellule de sédimentation.



Fig. 5 : Evolution de l'intensité lumineuse pour différentes hauteurs dans la suspension à 1,5 %.

Nous avons aussi repéré la position du front de sédimentation pour les différentes fractions volumiques à l'aide d'une isointensité. La figure 6 présente la position du front en fonction du temps. La dynamique du front est donc bien décrite par une exponentielle décroissante avec le temps pour toutes les expériences (équation (1)). Cette équation correspond également à l'évolution de la vitesse de sédimentation d'une particule isolée en fonction du temps de vieillissement du fluide [2]. Le temps caractéristique de cette évolution pour une particule isolée était de l'ordre de grandeur du temps caractéristique de rhéologie.

$$V_{front} = V_0 \exp(-t/\tau) \tag{1}$$

La figure 7 présente l'évolution de V_0 et τ obtenus par fit. La vitesse V_0 varie peu avec la fraction volumique, le temps τ diminue significativement avec la fraction volumique en particules. Les données sont assez dispersées mais cela est toujours le cas avec la laponite qui est un fluide qui est difficilement reproductible.



Fig. 6 : Evolution de la position du front de sédimentation dans la suspension à 1,5 % en fonction du temps. La courbe noire présente le résultat du fit par l'équation (1).



Fig. 7 : Evolution du temps caractéristique d'évolution de la position du front et vitesse initiale avec la fraction volumique en particules.

4.3 Discussion

La dynamique générale de la sédimentation d'une suspension de particules suit la dynamique de la sédimentation d'une particule isolée en évoluant en exponentielle décroissante. Le temps caractéristique correspondant à la sédimentation d'une particule isolée (mesuré lors des expériences de rhéologie soit 1200s) est assez proche de l'extrapolation à fraction volumique nulle du temps caractéristique de la sédimentation des suspensions. La dynamique du front varie de manière significative avec la fraction volumique : plus il y a de particules plus la dynamique d'arrêt est rapide. L'augmentation du nombre de particules en sédimentation permet de rajeunir légèrement le fluide pas assez pour quitter le régime de vieillissement. Les particules forment des agrégats mais il n'y a pas comme dans le cas rhéofluidifiant de formation de structures sur toute la colonne de sédimentation. Les agrégats ne sont donc pas assez importants pour cisailler le fluide significativement davantage qu'une particule isolée.

5. Conclusion

Cette étude nous а permis de sonder expérimentalement la sédimentation de particules nonbrowniennes monodisperses dans la laponite. Nous avons établi un protocole expérimental permettant de réaliser les expériences de manière reproductible. Nous avons repéré que toutes les suspensions s'arrêtent quelle que soit la fraction volumique, l'évolution de la vitesse du front varie comme la vitesse d'une particule isolée. Nous avons repéré une agrégation des particules. Cette première étude invite à poursuivre l'étude pour d'autres tailles de particules qui

permettront peut-être d'atteindre un régime de structuration en colonnes verticales.

[1] Mourchid, A. et al. Long-term gelation of laponite aqueous dispersions. *Phys. Rev. E*, 57, 4887 (1998). Abou, B. et al. Aging dynamics in a colloidal glass. *Phys. Rev. E*, 64, 021510 (2001). Martin, C. et al. Dissociation of thixotropic clay gels. *Phys. Rev. E*, 66, 021401 (2002).

[2] Michaud, B. et al. Sédimentation de billes dans une suspension de laponite. Actes du 38^{ime} colloque GFR 2003 Brest 205-206 (2003). Ferroir, F. et al. Motion of a solid object through a pasty (thixotropic). Fluid. Phys. Fluids 16, 3 584 (2004).

[3] Mora, S. et al. Structuring Sedimentation in a Shear-Thinning fluid. *Phys. Rev. Lett.* 95, 088301 (2005).

Effondrement d'un gel colloïdal

C. Allain, B. Guerrier et L. Talini

Laboratoire FAST – Bât. 502 – Campus Universitaire – 91405 Orsay Cedex

Résumé : Nous étudions les gels formés à partir de suspensions colloïdales de carbonate de calcium. Dans la gamme de concentration étudiée, les gels formés ont une contrainte seuil très faible et sédimentent sous l'effet de leur propre poids. La sédimentation de ces gels est caractérisée par l'apparition d' "éruptions" à l'interface entre le gel et le surnageant (eau exempte de particules). Ces éruptions sont la conséquence de la formation de fractures au sein du gel qui fournissent des chemins préférentiels de remontée du solvant. Nous présentons des résultats sur la formation de ces fractures en fonction de la géométrie de la cellule de sédimentation.

Mots-clé : Gel colloïdal, sédimentation, fractures.

1. Introduction

En présence d'interactions attractives entre particules, les suspensions colloïdales peuvent former un gel. Dans le cas où c'est la diffusion qui limite l'agrégation des particules, ce gel a une structure fractale et peut se former même lorsque la fraction volumique en particule de la suspension est très faible. Le gel ainsi créé est un milieu ténu, avec une contrainte seuil, et peut s'effondrer sous l'effet de son propre poids. Cet effondrement se caractérise en particulier par un régime dans lequel l'interface se déplace plus rapidement et qui coïncide avec l'apparition d' « éruptions » à l'interface gel/solvant, comme il a été observé dans des systèmes différents [1]. Ces éruptions résultent de la formation dans le volume du gel de fractures, qui fournissent des chemins préférentiels de remontée au solvant et permettent ainsi au gel de sédimenter plus rapidement [2].

Nous avons étudié la formation de fractures dans un gel formé par agrégation irréversible de particules colloïdales sous l'effet des forces de van der Waals. La fraction volumique en particules et leur masse volumique sont telles que le gel sédimente sous l'effet de son propre poids. La chronologie et la répartition spatiale des éruptions ont été étudiées en fonction de la géométrie de la cellule de sédimentation.

2. Système expérimental

Les suspensions colloïdales sont constituées de particules sphériques de carbonate de calcium CaCO₃, de rayon 35nm et de masse volumique 2,70g/cm³ (type Socal 31, société Solvay), dispersées dans de l'eau filtrée et osmosée (qualité Milli-ro). La fraction volumique en particules est de 0,7%. Après ajout de la poudre l'échantillon est d'abord passé pendant 45min dans un broyeur

(Hamilton Beach) puis agité par barreau magnétique pendant plusieurs semaines. Ce protocole permet d'atteindre une dispersion plus fine des particules et un état initial défini, reproductible.

Les propriétés des suspensions de carbonate de calcium sont en effet rendues complexes par la solubilité partielle des particules dans l'eau ainsi que par la dépendance des conditions d'interaction interparticulaire avec le pH et la force ionique du milieu. Dans le cadre de la présente étude, les conditions expérimentales ont été ajustées de telles sortes que les particules s'agrègent sous l'effet des force de van der Waals en l'absence de charges électrostatiques portées par les particules.

Le montage réalisé comporte deux caméras CCD, l'une positionnée au dessus de l'échantillon permettant l'observation de l'interface entre le gel et le surnageant, l'autre horizontalement permettant de mesurer le déplacement de cette interface et d'observer ses déformations. La cellule de sédimentation est éclairée latéralement par un pavé de LED PHLOX assurant une bonne homogénéité de l'intensité, à mieux que 90%. Les cellules de sédimentation utilisées sont en plexiglas et ont une section horizontale rectangulaire. Les dimensions intérieures utilisées sont les suivantes : hauteur : 80mm, largeur : 6, 12 ou 24mm, longueur : 30, 60, 120mm. Entre chaque expérience les cellules sont soigneusement nettoyées et passées aux ultrasons afin d'avoir un état de surface des parois le plus reproductible possible.

3. Résultats expérimentaux

3.1 Description qualitative

Nous présentons l'évolution observée sur un exemple correspondant à une cellule de largeur 12mm et de longueur 60mm. La figure 1 montre les vues de face et de dessus prise à différents instants

de la sédimentation du gel. L'interface gel/surnageant commence par sédimenter lentement (fig. 1a) puis au-delà d'un certain temps (t=1100s dans cet exemple) des éruptions se produisent à la surface du gel comme le montrent les figures 1b et 1c. Des fractures verticales se forment dans le gel et constituent des chemins préférentiels de remontée du solvant. Les particules arrachées à la paroi des fractures lors de cette remontée forment de véritables panaches. Ces éruptions conduisent à des cratères à l'interface gel surnageant visibles aussi bien sur les vues de face que de dessus.



Figure 1 : Vues de dessus (en haut) et de face (en bas) de l'interface gel surnageant prises à différents temps après le début de la sédimentation : (a) t = 1000s, avant la formation de la première fracture ; (b) t = 1430s après les premières éruptions, l'interface est fortement modifiée par les éruptions et la vitesse de sédimentation est plus élevée ; (c) t = 2000s, les cratères formées par les éruption sont clairement visibles, ils resteront peu différents même au-delà de la fin du régime rapide.

3.2 Temps d'apparition et répartition des fractures

Comme le montrent les vues de dessus de la figure 1-b- et 1-c-, les éruptions se produisent à peu près toutes le long du grand axe de la section horizontale rectangulaire dans le cas considéré. Elles sont séparées d'une distance à peu près constante. Il est par ailleurs important de noter que les films permettent d'observer que certains cratères s'éteignent alors qu'un autre ou plusieurs autres très proches rentrent en activité (cf. comparaison entre le cratère le plus à droite sur les vues -b- et -c- de la figure 1). Il est difficile de savoir s'il s'agit d'un déplacement de la fracture dans le gel (le gel est un matériau susceptible de "cicatriser" permettant la fermeture d'une fracture) ou d'une ramification secondaire de la fracture à l'intérieur du gel.

Dans un diagramme espace - temps (figure 2) nous avons reporté pour l'exemple considéré les temps d'apparition des éruptions. Cinq groupes principaux apparaissent qui correspondent aux cinq cratères observés plus tardivement. La première éruption apparaît vers 1100s ce qui correspond au début du passage du régime lent au régime rapide. La dernière se forme vers 2300s. Ultérieurement les éruptions deviennent moins "actives" (l'écoulement à travers les fractures se ralentit), la hauteur du gel diminue plus lentement jusqu'à ne plus dépendre de la présence des éruptions. Les déformations de l'interface qu'elles créent restent cependant visibles jusqu'au tassement complet du gel.



Figure 2 : Chronologie et répartition spatiale des éruptions.

3.3 Influence des dimensions de la cellule.

Pour toutes les cellules de largeur 12mm les éruptions se situent à +/- 2mm près le long du grand axe de la section horizontale.



Figure 3 : Variation du nombre d'éruptions observées en fonction de la longueur de la cellule (largeur 12mm).

Le nombre d'éruptions principales présente une augmentation quasi proportionnelle en fonction de la longueur de la cellule comme le montre la figure 3. Les barres d'erreur sur cette figure correspondent à l'intervalle entre le plus petit et le plus grand nombre d'éruptions trouvé pour les différentes expériences réalisées dans les mêmes conditions. Remarquons que l'écart avec une loi de proportionnalité peut se comprendre par le fait que les éruptions ne se forment jamais très près des extrémités de la cellule (cf. figure 1). La distance moyenne entre les éruptions est trouvée d'environ 12mm c'est-à-dire de l'ordre de la largeur de la cellule.



Figure 4 : Vues de dessus des éruptions apparues lors de la sédimentation du gel dans des cellules de largeur 24mm et de longueur 30mm (a) et 60mm (b).

Des premiers résultats obtenus dans des cellules de largeur différente montrent que la répartition des fractures est alors modifiée. Les éruptions ne sont plus réparties le long du grand axe comme le montre la figure 4. L'étude systématique de la répartition des éruptions en fonction du rapport d'aspect de la cellule est en cours.

4. Conclusion et perspectives

Les résultats obtenus mettent en évidence le rôle important de la géométrie de la cellule dans la formation des fractures pendant la sédimentation du gel. En complément aux expériences dans des cellules de géométrie différente, l'influence de la rugosité de la paroi des cellules sera étudiée afin de caractériser le rôle de la friction gel/paroi dans la formation des fractures.

[1] Poon, W.C.K. Phase separation, aggregation and gelation in colloid-polymer mixtures and related systems : Dynamic aspects of colloids and interfaces. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 3, 593 (1998).

[2] Derec, C. Senis, D. Talini, L. et Allain, C. Rapid settling of a colloidal gel. *Phys. Rev. E*, 67, 062401 (2003).

b

41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie

Caractérisation de suspensions anisotropes

Dillet J., Baravian C., Caton F. et Pignon F..

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, CNRS UMR 7563, 2 Avenue de la Forêt de Haye, B.P. 160, 54504 Vandoeuvre Cedex FRANCE

Résumé : La diffusion 2D aux petits angles de rayon X (Small Angle X Scattering) est une technique connue pour caractériser les suspensions anisotropes. Cette technique extrêmement puissante reste difficile d'accès. Nous avons donc cherché avec l'étude du transport stationnaire de lumière à caractériser les milieux denses anisotropes. Sur une solution d'argile (Sépiolite), nous avons confronté avec succès les données issues de ces deux techniques sous écoulement cisaillé.

Abstract : In this paper we compare SAXS 2D results with light diffusion in turbid anisotropic suspensions. This new system is then used to measure dynamically the shear-induced orientation of a clay suspension (Sépiolite).

Mots-clé : Suspensions anisotropes, diffusion multiple de la lumière.

1. Introduction

suspensions concentrées particules Les de anisotropes ou déformables montrent une anisotropie partielle lorsqu'elles sont soumises à un champ externe, tel qu'un cisaillement. L'observation microscopique de ces suspensions micrométriques est généralement très délicate puisque ces milieux sont généralement opaques à la lumière. Une observation par microscopie ne donne donc qu'une information partielle de surface qui n'est pas forcément représentative de l'orientation moyenne dans l'échantillon. La diffusion 2D au petit angle de rayon X (Small Angle X Scattering) est une technique pertinente déterminer pour cette orientation moyenne.

Le transport de lumière stationnaire est une autre solution pour sonder les milieux turbides. Nous avons notamment développé une mesure simultanée d'une taille moyenne des particules et de leur concentration volumique avec l'étude de la diffusion multiple de lumière polarisée^[1,2]. (Cf Poster: Caractérisation des suspensions concentrées par Granulo-Polarimétrie). En présence de particules anisotropes orientées on observe une anisotropie de la tache de rétrodiffusion^[3]. Nous comparerons cette anisotropie et des mesures de paramètre d'anisotropie de SAXS 2D. 2. Solution étudiée

Nous avons réalisé la confrontation des deux techniques sur une fibre naturelle d'argile : provenant de Vallescas en Espagne. Sa structure chimique est $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_{4,8}(H_2O)$ et sa structure cristalline est composée de couches octaèdres discontinues. Leur densité est de 2.10^3 kg.m⁻³. Des mesures de diffusion de neutron aux petits angles ainsi que des mesures de dispersion de lumière ont été effectuées pour recueillir des

informations sur la dimension des fibres^[4]. Elles ont une longueur voisine de 1µm pour un diamètre moyen de 0.01µm soit une anisotropie élevée de 100. L'argile est dissoute dans une solution d'oxyde poly-éthylène. Ce polymère (PEO) à chaîne linéaire de formule [-CH2-CH2-O]-_n, à un poids moléculaire de 1.105g/mol. La solution de PEO est préparée à 4% en masse. Le PEO est ajouté lentement dans l'eau déminéralisée et salée (agitation magnétique pendant 12 heures). Les forces ioniques sont ajustées par une concentration de NaCl de 10⁻³ mol/l. Le pH de la solution de polymère est de 8.5 à 25°C. La poudre sèche de sépiolite est ensuite lentement ajoutée à la solution de PEO sous agitation magnétique pendant 15 minutes. Les suspensions d'argile et PEO sont soniquées avec des ultrasons à une fréquence de 20kHz à 350W pendant 10 minutes. Le pH des suspensions est ensuite ajusté à 10 à 25°C par l'ajout goutte-à-goutte de NaOH. Une sédimentation lente des fibres ont été vue pendant plusieurs jours au repos. Afin d'étudier les suspensions en phase homogène toutes les suspensions étudiées sont préalablement soniquées une heure avant l'expérimentation.

3. SAXS

Les mesures de SAXS ont été réalisées à ESRF à Grenoble sur le dispositif Rheo-SAXS de la ligne ID2. L'installation est composée d'un rhéomètre à contrainte imposée Haake RS300 monté d'une cellule type couette transparente de en polycarbonate. Les dimensions de la cellule de couette sont : un rayon interne de 21mm, un rayon externe de 21.5mm et une hauteur de 62mm. Le faisceau de rayon X traverse la cellule sans perte significative d'intensité. La température est réglée à 25°C. L'organisation des particules colloïdales peut être visualisée dans deux plans : un plan parallèle (position radiale) et un plan perpendiculaire (Position tangentielle) à la direction du cisaillement (Fig.1). Toutes les mesures ont été effectuées en utilisant une longueur d'onde de rayon X incidente de 0.995Å avec une distance échantillon-détecteur de 10 m et un détecteur de 1 cm de coté.



Fig.1 Schéma du dispositif rhéo-SAXS de l'ESRF

Différentes expériences ont été réalisées dans le but de définir l'orientation des fibres de sépiolite dans la matrice newtonienne de polymère. L'échantillon après être positionné dans la cellule est mis sous cisaillement de 1s⁻¹ à 1000s⁻¹. La fig.2 représente les figures de dispersion en position radiale et en position tangentielle. Les images sont en représentation logarithmique d'intensité. Ces images sont obtenues pour une solution de sépiolite à 0.5% en volume dans une solution polymère de PEO à 4% avec un gradient de vitesse de 100s⁻¹. On observe une déformation verticale importante de la tache de dispersion (anisotropie) en position radiale. Ceci correspond à un alignement horizontale des fibres de sépiolite dans la plan de cisaillement. En observation tangentielle l'image reste circulaire, il n'y a par conséquent aucune orientation radiale. L'orientation des fibres se fait dans l'axe des vitesses comme il est schématisé dans la fig.1.

L'augmentation du de cisaillement taux s'accompagne d'une croissance de l'anisotropie. Les fibres de sépiolite s'alignent de plus en plus dans l'axe des vitesses. Pour quantifier l'orientation sur des images de dispersion nous effectuons des ajustements des variations radiales d'intensité $I(\varphi)$ avec une courbe du type $I_{\text{mod}}(\varphi) = A + B \sin(2\varphi - \delta)$. Le paramètre d'anisotropie est P₁=B/A. Nous réalisons cet ajustement sur chaque couronne d'épaisseur 10 pixels. Sur la Fig.3 nous observons que l'anisotropie des l'images sont quasis constantes quelque soit la position radiale. Le paramètre d'anisotropie final retenu est une moyenne entre 100 et 300 pixels.



Fig.2 Images radiale et tangentielle de SAXS de la solution PEO 4% et Sépiolite 0.5% en volume à 100s⁻¹ correspondant à une gamme de vecteur d'onde maximum de 0.088 nm⁻¹.



Fig.3 Variation radiale du paramètre d'anisotropie des images de SAXS pour la solution de PEO 4% et Sépiolite 0.5% en volume à différents cisaillements.

3. Diffusion multiple de la lumière

Le dispositif, fig.4, est constitué d'une source laser focalisée sur le milieu étudié (Diode He-Ne). Un miroir et une lame semi-transparente traités antireflet permettent d'étudier la tache rétrodiffusée par l'échantillon. L'acquisition de l'image rétrodiffusée est réalisée par une caméra numérique (1024x1024 pixels 12bits). Le générateur est constitué d'un polariseur linéaire verticale suivit d'un retardeur à cristaux liquide (LCR) à 0°. Le retardeur est piloté par un pc. Il peux induire un déphasage de 0 à 2π . La lame à cristaux liquides permet par simple changement de sa tension d'alimentation de choisir polarisations incidentes antagonistes. Pour des chaque valeur du gradient de vitesse, deux images sont acquises, correspondant à une polarisation circulaire droite I_d et une circulaire gauche I_g. La demi somme des deux images obtenues avec deux polarisations incidentes antagonistes $I_{\text{non polarisée}} = (I_d + I_g)/2$ correspond à une lumière incidente non-polarisée.

Le dispositif optique est monté sur un rhéomètre Physica MCR300. Nous utilisons une géométrie plan-plan de 50mm de diamètre pour cisailler l'échantillon de sépiolite de 0 à 200s⁻¹ avec un gap de 4mm.



Fig.4 : Dispositif expérimental (D.L :Diode Laser ; O. Optique de focalisation ; L. Polariseur linéaire ; LCR : Lame à cristaux liquide ; M : Miroir ; M.S : Miroir semitransparent ; C. Camera CCD ; S. : Solution ; R :Rhéomètre Physica MCR300)

La Fig.5 représente une figure de diffusion pour une solution de sépiolite à 0.5% en volume dans une solution polymère de PEO à 4%. L'orientation de la tache de diffusion suivant l'axe de vorticité correspond à une orientation des objets le long de l'axe des vitesses.



Fig.5 Image de diffusion multiple de la lumière de la solution PEO 4% et Sépiolite 0.5% en volume à 126s⁻¹



Fig.6 Variation radiale du paramètre d'anisotropie des images de diffusion multiple de la lumière pour la solution de PEO 4% et Sépiolite 0.5% en volume à différents cisaillements.

Nous utilisons sur les images de diffusion de lumière la même méthode d'analyse des images de dispersion de SAXS. Tout comme l'analyse en rayon X l'anisotropie est constante hors du faisceau laser (Fig.6). Le paramètre d'anisotropie retenu est la moyenne radiale entre 1mm et 2mm. Sur l'extérieur de l'image, l'analyse est limitée par l'intensité rétrodiffusée très faible.

5. Confrontations des deux techniques

Les deux techniques montrent une orientation des fibres selon l'axe des vitesses.

Les amplitudes de déformation des images de dispersion de SAXS et de diffusion de lumière montrent de grandes similitudes (fig.7). Les temps d'intégration (environs 10ms) et les tailles des capteurs (1cm) sont parfaitement comparables. En SAXS, le faisceau de rayon X interagit avec en moyenne un objet. L'acquisition est une moyenne temporelle et spatiale dans le faisceau collimaté de 0.3mm. En diffusion multiple de la lumière l'onde lumineuse interagit avec une multitude d'objets dans un volume beaucoup plus important de 10mm de côté sur une profondeur de quelque millimètres. L'image rétrodiffusée obtenue est donc également à la fois une moyenne temporelle et spatiale.



Fig.7 Confrontation des images de dispersion de SAXS et de diffusion de lumière

La Fig.8 récapitule l'ensemble des paramètres d'anisotropie mesurés. On visualise une similitude des paramètres. Un facteur multiplicatif est nécessaire pour faire le lien entre la régime de diffraction des rayons X et la diffusion multiple de la lumière. Les deux techniques quantifient de façon comparable l'orientation moyenne des fibres de sépiolite le long de l'axe des vitesses.



Fig.8 Confrontation des paramètres d'anisotropie de SAXS et de diffusion de lumière

6. Conclusion

Nous avons montré que le transport stationnaire incohérent de lumière non-polarisée est une méthode de caractérisation des suspensions anisotropes opaques. Elle renseigne à la fois sur l'axe d'orientation des objets diffusants ainsi que sur leur degrés d'orientation. La technique, totalement nonintrusive, apporte des informations comparables à des mesures de SAXS 2D. Son coût restreint ($20k\in$) en fait une nouvelle technique très prometteuse dans la caractérisation (structurales et rhéologique) des suspensions anisotropes (argiles, pigments, fibres solides, structures lamellaires...) en milieu turbide.

Références bibliographiques

[1] J. Dillet, C. Baravian, F. Caton, and A. Parker. Size determination by use of two-dimensional Mueller matrices backscattered by optically thick random media. *Appl.Opt.* 45, 4669–4676 (2006).

[2] C. Baravian, F. Caton, and J. Dillet, Steady light transport under flow: Characterization of evolving dense random media, *Phys. Rev.* E 71, 066 603 (2005).

[3] C. Baravian, F. Caton, et J. Dillet. Steady light transport application to Rheology : A new tool for the characterization of concentrated suspensions, *Rheologica Acta* **43**:427-432.(2005)

[4] F. Pignon; A. Magnin; J.M. Piau; G.G. Fuller. The orientation dynamics of rigid rod suspensions under extensional flow, *Journal-of-Rheology* **47(2)**, 371-88 (2003)

Comportement des pâtes granulaires en régime solide : Influence de l'inclusion de particules rigides non-colloïdales sur le comportement d'un fluide à seuil

F. Mahaut¹, G. Ovarlez¹, N. Roussel² et P. Coussot¹

 ¹ Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil (UMR 113-LCPC-ENPC-CNRS) Institut Navier ; 2, allée Kepler ; 77420 Champs sur Marne.
 ² Division BCC, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 58, Bd Lefebvre, 75732 Paris Cedex 15

Résumé : Nous étudions l'influence de l'ajout de particules non-colloïdales sur le comportement des fluides à seuil. Les matériaux que nous formulons permettent d'isoler la contribution purement mécanique des changements de propriétés rhéologiques de la pâte lorsque la concentration en particules augmente. Nous trouvons les lois liant les propriétés mécaniques (élasticité, seuil d'écoulement) de la pâte granulaire à celles de la pâte suspendante (indépendamment de leur origine physique) et à la concentration en particules (indépendamment de leur taille et de leur nature). Nous montrons, en accord avec des résultats d'homogénéisation, que les évolutions avec la concentration en particules du module élastique et du seuil d'écoulement sont reliées par une loi simple.

Mots-clé : Pâte granulaire, Seuil d'écoulement, Elasticité, Suspension concentrée, Fluide à seuil, Thixotropie

1. Introduction

De nombreux matériaux, appelés pâtes granulaires, se présentent sous la forme de suspensions concentrées de grains de tailles diverses plongés dans un liquide visqueux : les bétons frais, les boues, les laves torrentielles, les magmas, les pâtes alimentaires... La distribution granulométrique des particules peut être très large et inclure des particules colloïdales et non colloïdales. Par exemple dans les bétons on trouve des particules à l'échelle du nm (fumée de silice), du µm (ciment), du mm (sable) et du cm (gravillons). Les bétons autoplaçants, récemment développés pour palier aux problèmes de mise en place, ont un caractère fortement thixotrope (ils se figent rapidement au repos et sont très fluides en écoulement) qui provient de la pâte de ciment adjuvantée. Si le comportement thixotrope des pâtes de ciment [1,2] commence à être connu et peut être relativement maîtrisé, en revanche l'influence des sables et granulats sur ces propriétés n'a pas encore fait l'objet d'études poussées ; ce sujet est pourtant essentiel pour mieux contrôler leurs propriétés rhéologiques. La même problématique peut s'appliquer aux laves torrentielles en les considérant en première approche comme une matrice thixotrope (la boue) chargée en particules non colloïdales (sable, cailloux); une étude du cas spécifique de l'influence des particules sur le seuil d'écoulement d'une boue a ainsi été effectuée par Ancey et Jorrot [3].

Il semble désormais important de mener des études fondamentales plus générales sur le comportement rhéologique d'une suspension de grains dont le fluide porteur est thixotrope (ou plus simplement un fluide à seuil). Notre objectif est d'étudier l'évolution de la loi de comportement de matériaux pâteux en fonction de l'ajout de particules, en nous concentrant sur les modifications purement mécaniques du comportement, c'est-à-dire indépendantes des propriétés physicochimiques des pâtes et des particules étudiées. Nous avons étudié dans un premier temps le comportement en régime solide (élasticité, seuil de contrainte). Nous présentons le bilan d'expériences effectuées sur de nombreux matériaux, et comparons nos résultats à des calculs d'homogénéisation.

2. Matériaux et procédures expérimentales

Nous nous intéressons aux modifications purement mécaniques du comportement de la pâte dues aux particules. Nous avons donc formulé des matériaux dans lesquels on peut séparer deux échelles distinctes : celle de la matrice (fluide à seuil) et celle des particules non colloïdales, afin que ces dernières interagissent avec la matrice homogène et non avec ses éléments constitutifs. De plus, il faut vérifier que les résultats sont indépendants des propriétés physico-chimiques des pâtes et des particules, ainsi que de la taille de ces dernières. Dans cet objectif, nous avons employé des fluides à seuil et thixotropes tirant leurs propriétés d'origines physiques différentes, et des particules de taille variable et aux propriétés de surface différentes. Nous avons formulé [4] des gels (Carbopol, dont le seuil provient de la formation d'une structure entre chaînes de polymère) ayant des seuils de 40 et 80 Pa,

des émulsions inverses (dont le seuil est dû à la tension de surface) ayant des seuils de 10, 40, 70 et 200 Pa, et des suspensions de bentonite (dont le seuil est d'origine colloïdale) qui sont thixotropes et ont des seuils après 10 minutes de repos de 3, 30 et 60 Pa.

Nous avons utilisé des billes de polystyrène cristal (hydrophobes), de densité 1.05, ayant des diamètres de 80, 140 et 315 µm, ainsi que des billes de verre (hydrophiles) de densité 2.5 et de diamètre 140 µm, 2 et 3 mm. Nous avons fait varier la concentration en particules dans les pâtes entre 0 et 50 %. Avec ces caractéristiques, les particules ne sédimentent pas dans les pâtes étudiées au repos [5]. L'échelle de la microstructure de toutes ces pâtes est très inférieure à celle des particules [4], on peut alors considérer que les particules sont en interaction avec un milieu homogène. Les billes sont soigneusement lavées dans un bain à ultrasons pour enlever les résidus de surfactant employés lors du processus de fabrication des billes et éviter des modifications du comportement de nature physico-chimique ; nous avons en effet observé que les billes de polystyrène non lavées liquéfient le Carbopol [4]. Nous lavons donc les billes jusqu'à ce qu'un comportement stable et reproductible soit observé.

Les expériences sont effectuées sur un rhéomètre Bohlin C-VOR 200 avec une géométrie Vane de diamètre 25 mm dans cuve rugueuse de diamètre 36 mm pour éviter le glissement de la pâte aux parois [5] et avoir un entrefer suffisamment large par rapport aux particules. Pour les billes de verre millimétriques, un croisillon de 40 mm de diamètre est plongé dans une cuve de 100 mm de diamètre.

Le module élastique est déterminé en effectuant des expériences d'oscillation en régime linéaire [4].

Plusieurs méthodes de détermination du seuil ont été testées [4]. La difficulté à effectuer cette détermination est illustrée sur la Fig. 1 : dans cette expérience effectuée sur une émulsion chargée à 20 % en particules, une série de paliers ascendants de taux de cisaillement espacés logarithmiquement, d'une durée individuelle de 30 s (de façon à atteindre un état stationnaire), a été suivie d'une série de paliers descendants. On remarque que les états stationnaires atteints lors de la montée et de la descente sont différents, ce qui indique l'existence de phénomènes irréversibles ; lors de la descente, à l'approche de l'arrêt, la courbe d'écoulement macroscopique de la pâte granulaire se confond quasiment avec celle de l'émulsion seule. Le seuil d'arrêt de la pâte granulaire ainsi défini semble alors être le même que celui de l'émulsion pure (ou tout au moins fortement appauvrie en particules). On peut comprendre facilement ce phénomène : il y a eu migration des particules [6] vers l'extérieur de la cuve ; à basse vitesse, l'écoulement se

localise [2,5] à proximité de l'outil, et ne concerne donc plus que l'émulsion pure (ou très appauvrie) dont on mesure les propriétés. Cette déplétion en particules de la zone proche du croisillon est visible à l'œil nu sur des matériaux transparents (Carbopol). Toute mesure impliquant un écoulement est a priori sensible à ce phénomène; on peut penser par exemple que les mesures de seuil par étalement [3] sont affectées par la migration des particules. Le même problème se retrouve si on effectue un précisaillement : toute mesure du seuil d'écoulement, quelle que soit la donne alors méthode employée. une valeur correspondant à un matériau moins concentré (proche du seuil de l'émulsion pure). Enfin, nous avons remarqué que l'insertion du croisillon est à effectuer avec précaution [4] : celle-ci peut également générer un petit écoulement et fausser pour les mêmes raisons que précédemment la mesure de seuil si elle est effectuée trop rapidement ou en géométrie trop confinée.



Fig.1 : Courbe d'écoulement de l'émulsion pure, et comportement lors de paliers ascendants et descendants de taux de cisaillement pour une suspension de 20 % de billes de polystyrène ($80 \mu m$) dans une émulsion.

C'est pourquoi nous avons choisi d'effectuer des mesures en partant d'un matériau au repos, non précisaillé, et d'effectuer la mesure à faible vitesse de cisaillement (10^{-2} s^{-1}) ; le seuil est alors défini par le plateau (émulsion, Carbopol) ou le pic (bentonite) de contrainte atteint pour une déformation de l'ordre de l'unité [7]. La mesure de seuil est considérée comme destructrice, et toute nouvelle mesure nécessite de préparer un nouveau matériau. Cette méthode a en outre comme avantage de garantir une structure isotrope du matériau qui facilite la comparaison aux calculs d'homogénéisation.

Pour résumer, la pâte granulaire est préparée par mélange manuel des billes et de la pâte dans la cuve de mesure. Un malaxage vigoureux est effectué pour notamment déstructurer les matériaux thixotropes (bentonites). Un suivi de l'élasticité est ensuite effectué pendant 10 minutes ; enfin, le seuil est mesuré, le temps de repos durant lequel la mesure d'élasticité a été faite (10 min) étant suffisamment long pour ne pas être sensible à l'éventuelle non reproductibilité de la procédure de déstructuration initiale du matériau. Nous avons vérifié que la mesure d'élasticité par oscillations est non destructrice vis-à-vis de la mesure de seuil [4].

3. Elasticité

La Fig.2a montre un exemple de mesures de module élastique dans une pâte constituée de billes de polystyrène de 140 µm dans une suspension de bentonite. On constate sur la Fig. 2b que les modules suivent la même évolution temporelle indépendamment de la concentration en billes : si le module de la bentonite suit une évolution $G'_0(t) = G'_0 f(t)$ alors le module d'une pâte concentrée en particules à une concentration ϕ suit une loi $G'(\phi,t) = G'_0 g(\phi) f(t)$. Ceci est en accord avec l'hypothèse que nos particules sont inertes d'un point de vue physico-chimique : elles n'affectent pas la cinétique d'évolution de la pâte.



Fig.2 : (a) Evolution temporelle du module élastique G' d'une suspension de billes de polystyrène de 140 μ m à des concentrations ϕ variant entre 0 et 50% dans une suspension de bentonite. (b) Modules $G'(\phi)$ normalisés par le module G'_0 de la bentonite pure.

La Fig.3 montre l'évolution du module élastique réduit en fonction de la concentration en billes pour des billes de diverses tailles plongées dans l'ensemble des pâtes. On remarque que cette évolution semble indépendante des paramètres que nous avons fait varier (valeur et origine du seuil de la pâte, taille et nature des billes) : ceci est en accord avec l'hypothèse que nous étudions uniquement les modifications purement mécaniques du comportement apportées par les particules. Il y a cependant une certaine dispersion des mesures (qu'on retrouve dans les mesures de seuil) pour des concentrations supérieures à 40 %; elle est probablement due au protocole de préparation des matériaux [4] : il semble qu'il faille travailler dans ce cas sur des volumes plus importants.

Dans le cas du Carbopol [4], nous avons observé une dépendance des mesures avec la taille des billes qui disparaît pour des tailles supérieures au mm, qui elles donnent des résultats cohérents avec ceux obtenus sur les émulsions et la bentonite. Ceci indique la présence d'effets de surface importants pour des billes de taille de l'ordre de 100 μ m, qui apportent une modification physico-chimique du comportement, ce qui élimine ces matériaux comme matériaux modèles pour notre étude.

Nous arrivons finalement à la formulation attendue du module élastique $G'(\phi)$ d'une pâte granulaire constituée de particules sphériques de taille quelconque (plus grande que la microstructure de la pâte

suspendante) plongées à une concentration ϕ dans une pâte de module G'_0 : $G'(\phi) = G'_0 g(\phi)$. A titre d'exemple, nous ajustons les données avec une loi de puissance divergeant à l'approche d'une fraction maximale ϕ_m : $G'(\phi)/G'_0 = (1 - \phi/\phi_m)^{-2.5\phi_m}$; nous fixons $\phi_m = 60$ %, valeur observée pour la divergence de la viscosité des suspensions concentrées [6]. On trouve un bon accord avec cette expression, qui ajuste également les mesures de viscosité de suspensions de particules plongées dans des fluides Newtoniens (sous le nom de formule de Krieger-Dougherty) [5] sauf en régime très concentré [6]. On remarque en outre que les données sont au-dessus de la borne inférieure d'Hashin-Shtrikman $G'(\phi) = G'_0 \frac{2+3\phi}{2(1-\phi)}$ [8], borne théorique gu'il fout regnester si les particules cont réparties de

qu'il faut respecter si les particules sont réparties de façon isotrope dans un milieu continu avec lequel elles interagissent uniquement mécaniquement.



Fig. 3 : Evolution du module élastique réduit en fonction de la concentration pour l'ensemble des matériaux étudiés. On trace également la borne inférieure d'Hashin-Shtrikman [8], et un ajustement par une loi de puissance $G'(\phi)/G'_0 = (1 - \phi/\phi_m)^{-2.5\phi_m}$ avec $\phi_m = 60 \%$.

4. Seuil

La Fig.4 montre des exemples de mesures de seuil effectuées à vitesse faible $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. On observe bien un plateau dans le cas de l'émulsion et du Carbopol, qui définit le seuil du matériau. Dans le cas de la bentonite (Fig. 4b) on observe un pic de contrainte : le seuil est défini comme le maximum de ce pic.



Fig.4 : (a) Exemple de mesures de seuil effectuées à vitesse faible $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ pour des billes de polystyrène de 140 µm plongées à diverses concentrations dans une émulsion. (b) Même chose dans une suspension de bentonite.

De même que pour l'élasticité, nous avons obtenu des résultats qui semblent indépendants de tous les

paramètres que nous avons fait varier (valeur et origine du seuil de la pâte, taille et nature des billes). Nous avons vérifié en particulier que la cinétique d'évolution du seuil de la bentonite n'est pas modifiée par la présence de billes. Le bilan de ces expériences est présenté sur la Fig. 5. A titre d'exemple, nous représentons l'ajustement des données par $\tau_c(\phi)/\tau_{c_0} = \frac{\sqrt{1-\phi}}{(1-\phi/\phi_m)^{1.25\phi_m}}$ avec $\phi_m = 60\%$ (pour une

justification de cette forme, voir section 5). Nous avons aussi représenté un exemple d'une évaluation d'homogénéisation [9] suivant le schéma autocohérent qui donne un accord médiocre au-delà de 20 %.



Fig.5: Evolution du seuil réduit en fonction de la concentration pour l'ensemble des matériaux étudiés. On trace également l'évaluation [9] du schéma autocohérent et un ajustement des données par une loi $\tau_c(\phi)/\tau_{c_0} = \sqrt{1-\phi}/(1-\phi/\phi_m)^{1.25\phi_m}$ avec $\phi_m = 60$ %.

5. Loi reliant élasticité – seuil. Homogénéisation

De récents travaux d'homogénéisation [9] prédisent une relation générale, indépendante du schéma d'homogénéisation, entre la viscosité et le seuil d'une suspension de particules plongées dans un fluide de Herschel-Bukley. Cette relation doit théoriquement également s'appliquer entre l'élasticité et le seuil : elle prédit que le seuil $\tau_c(\phi)$ d'une suspension de particules plongées à une concentration ϕ dans une pâte de seuil τ_{c_0} et de module G'_0 est lié à son module $G'(\phi)$ par



Fig.6 : Module élastique réduit modifié $\sqrt{(1-\phi)G'(\phi)/G'_0}$ en fonction du seuil réduit $\tau_c(\phi)/\tau_{c_0}$ pour divers matériaux.

On trace sur la Fig. 6 le seuil réduit $\tau_c(\phi)/\tau_{c_0}$ et le module réduit modifié $\sqrt{(1-\phi)G'(\phi)/G'_0}$ et on trouve

un accord remarquable entre les 2 expressions, en accord avec la prédiction théorique de Luu Trung et Chateau [9], qui justifie par ailleurs la forme de la fonction d'ajustement des données de seuil (Fig. 5).

6. Conclusion

Nous avons étudié l'évolution de la loi de comportement de matériaux pâteux en fonction de la concentration en particules ajoutées, en nous concentrant sur les modifications purement mécaniques du comportement. Dans cet objectif, nous avons formulé des matériaux dont la microstructure est plus petite que celle des particules employées, et dont les seuils ont des origines physico-chimiques différentes, et nous avons défini une procédure de mesure de seuil non perturbée par des problèmes de migration. Nous trouvons les lois universelles liant les propriétés mécaniques (élasticité, seuil d'écoulement) de la pâte granulaire à celles de la pâte suspendante et à la concentration particules. en Nous montrons notamment, en accord avec des résultats récents d'homogénéisation, que les évolutions du module élastique et du seuil de mise en écoulement avec la concentration en particules sont reliées par une loi simple $\tau_{c}(\phi)/\tau_{c_{0}} = \sqrt{(1-\phi)G'(\phi)/G'_{0}}$.

[1] Roussel, N. Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes. *Cem. Conc. Res.* 35, 1656-1664 (2005).

[2] Jarny, S., N. Roussel, S. Rodts, F. Bertrand, R. Le Roy, P. Coussot, Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry. *Cem. Conc. Res.* 35, 1873-1881 (2005).

[3] Ancey, C., H. Jorrot. Yield stress for particle suspensions within a clay dispersion. *J. Rheol.* 45, 297-319 (2001).

[4] Mahaut, F., G. Ovarlez, N. Roussel, P. Coussot. En préparation pour Journal of Rheology.

[5] Coussot, P. *Rheometry of Pastes, Suspensions and Granular Materials.* (John Wiley & Sons, New York, 2005).

[6] Ovarlez, G., F. Bertrand, S. Rodts. Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging. *J. Rheol.* 50, 256-292 (2006).

[7] Dzuy, N.Q., D.V. Boger. Direct yield stress measurement with the vane method. J. Rheol. 29, 335-347 (1985).

[8] Hashin, Z., S. Shtrikman. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *J. Mech. Phys. Solids.* 11, 127-140 (1963).

[9] Luu trung, K., X. Chateau. Approche par homogénéisation des caractéristiques rhéologiques d'une suspension de particules dans un fluide de Herschel-Bukley. Colloque du Groupe Français de Rhéologie 2006.

Caractérisation des suspensions concentrées par Granulo-Polarimétrie

Dillet J., Baravian C., Sanchez C. et. Akil S..

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, CNRS UMR 7563, 2 Avenue de la Forêt de Haye, B.P. 160, 54504 Vandoeuvre Cedex FRANCE

Résumé : Le transport de lumière polarisée dans un milieu aléatoire dense est très sensible à la taille moyenne des objets, à leur concentration et à leurs propriétés optiques. Elle permet donc en particulier de caractériser et de suivre des modifications de structure, d'organisation ou de composition des systèmes concentrés en fonction du temps et des conditions externes (écoulement, température, pression, pH, …). Nous proposons ici de montrer comment un nouvel outil de polarimétrie, couplé à des simulations numériques, permet de mesurer simultanément une taille moyenne et une concentration lors d'une coacervation complexe.

Mots-clé : Polarimétrie, Diffusion multiple de la lumière, Suspension concentrée.

1. Introduction

Les suspensions de particules micrométriques concentrées couramment rencontrées dans l'industrie sont généralement opaques à la lumière visible (cellules vivantes, feuillets d'argile, micelles alimentaires, émulsions, mousses,...). Si ces systèmes transmettent mal la lumière, ils la diffusent par contre de manière très efficace, fournissant un moyen peu coûteux de caractériser et d'étudier la microstructure de ces matériaux et leur évolution. La diffusion de la lumière dans les milieux turbides est très sensible à la taille moyenne des objets, à leur concentration et à leurs propriétés optiques. La diffusion de la lumière dans le milieu est caractérisée par le libre parcourt moyen des photons noté l_{TR} . Cette grandeur quantifie le pouvoir diffusant d'un milieu et est typiquement de l'ordre du millimètre dans une émulsion concentrée à quelques pourcents. La lumière ne se limite pas à une valeur scalaire d'intensité, elle est également caractérisée par son état de polarisation. Le transport polarisation constitue donc une de source d'information supplémentaire. Dans un premier temps, nous décrirons notre dispositif de diffusion multiple de la lumière polarisée. Puis nous développerons des simulations de Monte Carlo. Les mesures d'une taille moyenne et d'une concentration d'une suspension seront réalisées par comparaison des données expérimentales avec une base de donnée de simulations de Monte Carlo. La validation du dispositif sera effectuée sur des émulsions huille-eau de taille, de concentration et de polydispersité variées. Nous terminerons cet article par l'application de coacervation complexe.

2. Le dispositif expérimental

Le dispositif, fig.1, est constitué d'une source laser focalisée sur le milieu étudié (Diode He-Ne). Un miroir et une lame semi-transparente traités antireflet permettent d'étudier la tache rétrodiffusée par l'échantillon à analyser. L'acquisition est réalisée par une caméra numérique (1024x1024 pixels 12bits). La taille des images enregistrées de 10mm de coté est très grande devant la taille des objets diffusants. Le générateur est constitué d'un polariseur linéaire vertical suivit d'un premier retardeur à cristaux liquide (LCR) à 0° et d'un second LCR à 45°. Les retardeurs sont pilotés par un pc. Ils peuvent induire un déphasage de 0 à 2π . Il est ainsi possible de sélectionner électriquement et rapidement tout état de polarisation de la lumière. Suite à une fine calibration du générateur et à une recherche d'optimum de fonctionnement nous avons retenu la base de projection M_g (Eq.1). Elle est constituée de la polarisation linéaire verticale $(1 \ 1 \ 0 \ 0)^{T}$, linéaire horizontale $(1 \ -1 \ 0 \ 0)^{T}$, linéaire à - $45^{\circ} (1 \ 0 \ -1 \ 0)^{T}$ et circulaire droite $(1 \ 0 \ 0 \ -1)^{T}$.



rig.i Dispositi experimentai

L'analyseur est constitué des éléments optiques identiques au générateur disposés en sens inverse. La base optimum sélectionnée M_a (Eq.1) est constituée des polarisations linéaire verticale (1 1 0 0), linéaire horizontale (1 -1 0 0), linéaire -45° (1 0 -1 0) et circulaire gauche (1 0 0 1).

3. Matrice de Mueller rétrodiffusée

Le choix d'observation du phénomène de diffusion en état stationnaire (éclairage continu) c'est porté sur la géométrie de rétrodiffusion en milieu semi-infini. Contrairement aux études en transmission, il n'est pas nécessaire de modifier la puissance du faisceau incident ou le temps d'intégration de la caméra suivant que le milieu étudié soit peu ou très diffusant ou encore qu'il soit mince ou épais.

Pour chacune des 16 combinaisons générateuranalyseur, nous enregistrons une image intensité. Ces images forment une matrice (4x4) d'images. Par combinaison linéaire (Eq.2) de ces images, on obtient la matrice de Mueller (Fig.2) caractéristique du milieu.



Fig.2 : Matrice de Mueller expérimentale d'une émulsion d'huile dans de l'eau (1.7% et 220nm de rayon)

L'analyse de la matrice de Mueller rétrodiffusée est obtenue en deux étapes. Dans un premier temps nous déterminons la longueur de transport l_{TR} par analyse de l'élément M₁₁ représentant le transport de lumière non-polarisée. Cette répartition spatiale est alors comparée à la théorie du transfert radiatif en approximation de diffusion^[1]. La décroissance radiale d'intensité est ajustée avec le modèle de l'Eq.3 où le seul paramètre ajustable est l_{TR} . Ce paramètre, déterminé de façon particulièrement robuste est relié par la théorie de Mie à trois nombres adimensionnels caractéristiques des propriétés physiques microscopiques du milieu:

- Le paramètre de taille $x = 2\pi a N_m / \lambda$ où *a* est le rayon des objets diffusants et λ / N_m la longueur
- d'onde de la lumière dans le milieu suspendant.
- Le rapport d'indice optique entre les objets et la phase suspendante $m = N_p/N_m$.
- La fraction volumique en objets ϕ .

Si nous connaissons deux des trois propriétés, une mesure de l_{TR} permet la détermination du troisième^[1].

Une fois la longueur l_{TR} déterminée sur l'élément M₁₁ (Fig.3), nous normalisons les éléments de la Matrice de Mueller par l_{TR}^2 . La matrice de Mueller normalisée est ainsi indépendante de la fraction

volumique. Ensuite nous mesurons les effets de polarisation sur les éléments M_{21} , M_{12} , M_{31} , M_{13} , M_{22} et M_{33} (couronnes de rayon $l_{TR} \pm l_{TR}/10$) qui sont porteur d'une information sur la taille des particules. Cette information est comparée à des simulations numériques de Monte-Carlo.



Fig.3 : Ajustement de la décroissance radiale d'intensité avec l'Eq.3 l_{TR} =0.84 mm sur l'élément M₁₁ de la Fig.2

4. Simulations de Monté Carlo

Une onde électromagnétique est assimilée à des millions de photons indépendants qui se propagent d'objet en objet. Comme le montre la Fig.4, après n dispersions le photon ressort du milieu.

La dispersion d'une onde plane sur une sphère, se traduit par une répartition d'intensité tout autour de la particule. La simulation de Monté Carlo interprète cette répartition d'intensité par une probabilité de dispersion (Scattering) du photon dans une direction donnée par deux angles θ et φ définis par rapport à sa direction incidente (Fig.4).



Fig.4: Simulation de Monté Carlo

Un événement de dispersion *i* est défini par le tirage d'une distance d_i entre deux événements et de deux angles θ_i et φ_i . La matrice de Mueller d'un événement de dispersion $M(\theta)$ est définie par les fonctions $a(\theta)$, $b(\theta)$, $d(\theta)$ et $e(\theta)$ données par la théorie de Mie (Eq.4)^[2,3]. L'expression du vecteur de Stokes après un événement de dispersion est calculée avec l'Eq.5, où $R(\varphi_i)$ est la matrice de rotation définie par l'Eq.4.

Les simulations intègrent la normalisation sur la fraction volumique ce qui permet la construction d'une base de données sur deux paramètres. Le premier paramètre est le paramètre optique m. Les simulations ont été réalisées avec les valeurs couvrant l'ensemble des applications des bulles d'air dans l'eau (les mousses) (m=0.75) aux particules minérales dans l'air (les poudres) (m=1.80). Le second paramètre est le paramètre de taille x étudié sur un domaine s'étendant de quelques nanomètres à quelques micromètres pour des longueurs d'onde situées dans le domaine visible. Une programmation en Delphi (Borland corp.) fonctionnant en écran de veille a été mise en place. Il a fallu environ un an sur 20 PC (Processeur moyen de 2,4GHz) du LEMTA pour construire la base de données.



Fig.5 : Matrice de Mueller obtenue par simulation de Monté Carlo pour x=2 et m=1.1 correspondant à l'émulsion de la Fig.2

L'analyse de la base de données composée de 110 simulations de Monté Carlo à débutée par la caractérisation du transport d'énergie sur l'élément M₁₁. La décroissance radiale d'intensité est décrite par le paramètre l_{TR} . Ensuite nous distinguons les groupements [M₁₂, M₂₁, M₃₁, M₁₃], [M₂₂, M₃₃], [M₃₂, M_{23}] et $[M_{34}, M_{24}, M_{42}, M_{43}]$ symétriques par rotation et les éléments $[M_{41}, M_{14}]$ qui sont nuls. Seuls les trois premiers groupements ont fait l'objet d'une analyse, le quatrième groupement disposant d'une très faible intensité (Inférieure à 1% comparée aux autres éléments). Nous avons alors calculé pour chacun des groupements l'amplitude et la valeur moyenne des variations d'intensité sur des couronnes de rayon $l_{TR} \pm l_{TR}/10$. La comparaison de ces grandeurs a montrée qu'essentiellement une information utile peux être extraite. Nous avons choisi de retenir l'amplitude de M₁₂ et la valeur moyenne de l'élément M₂₂ comme grandeur caractéristique^[4].

Nous observons par ailleurs une bonne confrontation entre la matrice expérimentale (Fig.2) et la matrice de Monté Carlo associée (Fig.5). Nous avons réalisé la validation de la technique sur des émulsions de gouttes d'huile (indice de réfraction 1.4564) dans de l'eau (Neobee, indice de réfraction 1.33) préparées par Firmenich SA. Ces émulsions sont très stables à la fois dans le temps et également à la dilution. Les émulgateurs utilisés sont de la lecithine de riz (Emulsion1 et Emulsion6), du solutol 80K (Emulsion3), du citrem (Emulsion4) et du POE (Emulsion2 et Emulsion5). Les distributions granulométriques ont été mesurées sur un Malvern Mastersizer X et sont présentées sur la Fig.6.



Fig.6 : Distributions granulométriques (MastersizerX) des émulsions

La méthodologie de la mesure de taille à partir de la matrice de Mueller expérimentale se décompose en trois étapes.

1. A partir de l'élément M_{11} , nous mesurons la longueur de transport l_{TR} par ajustement de l'Eq.2 sur la décroissance radiale d'intensité.

2. Nous récupérons la valeur moyenne des amplitudes des éléments M_{12} , M_{21} , M_{31} et M_{13} ainsi que la valeur moyenne des éléments M_{22} et M_{33} sur les variations angulaires d'intensité des couronnes de rayon $l_{TR} \pm l_{TR}/10$.

3. Connaissant le rapport des propriétés optiques m, nous déduisons la taille correspondante aux valeurs d'amplitude ou d'offset par comparaison avec les tables de données des simulations de Monté Carlo.

Nous avons dilué ces six émulsions à approximativement quelques pourcents. Nous nous plaçons ainsi dans le domaine optimum de fonctionnement du dispositif en dehors du régime de diffusion dépendante. Les Fig.7a et Fig.7b valident le principe. Nous trouvons les données des simulations de Monté Carlo pour m = 1.1 correspondant au rapport d'indice optique des émulsions. Les abscisses des points expérimentaux correspondent aux mesures des rayons moyens en volume obtenues par Malvern. La confrontation des données expérimentales avec les simulations de Monté Carlo est très bonne.

La mesure de la taille des particules est indépendante de la concentration (Fig.7c et Fig.7d) et de la polydispersité des émulsions. Ensuite connaissant la taille et les propriétés optiques nous pouvons réaliser l'inversion de Mie sur la longueur de transport l_{TR} et ainsi déterminer la fraction volumique en particule.

5. Validation sur des émulsions



Fig.7 : Validation de la mesure de taille par analyse des effets de polarisation. (● Simulation de Monté Carlo, × Emulsion1, + Emulsion2, △ Emulsion3, □ Emulsion4, ○ Emulsion5 et A Emulsion6)

6. Application à la Coacervation

Nous avons suivi le mécanisme de coacervation complexe entre une protéine et une polysaccharide. Le mélange étudié est constitué de la β lactoglobuline (BLG) et de la gomme d'Acacia (GA). La coacervation transforme le mélange initialement transparent en une solution parfaitement opaque et blanche (Fig.8). La concentration totale est de 4% en masse avec un ratio BLG:AG: 2:1. Le mécanisme de complexation est contrôlé par le pH de la solution. Nous contrôlons l'acidification in situ par ajout de glucono- δ -lactone.



Fig.8 Photographie de coacervats obtenue par microscopie électronique

L'étude de la coacervation est réalisée avec l'hypothèse que nous connaissions les propriétés optiques $m \square 1.1$. Pendant l'acidification (1 heure) nous avons fait l'acquisition en continue des matrices de Mueller rétrodiffusées ainsi que du pH. De l'analyse des éléments M₁₁ nous avons extrait la variation de l_{TR} lors du la coacervation, Fig.9a. On observe deux étapes. Une première où la longueur de transport décroît, on a alors une augmentation de la turbidité dans le système. La solution devient totalement opaque. Puis une deuxième où la turbidité diminue (l_{TR} augmente). Après la mesure de l_{TR} nous avons mesuré les effets de polarisation sur les éléments M₁₂, M₂₁, M₃₁ et M₁₃, le graphique de la Fig.9b montre la variation de l'amplitude de polarisation.

Nous utilisons alors les effets de polarisation, pour déterminer une taille moyenne des coacervats, Fig.9c. Puis avec l'utilisation de la théorie de Mie connaissant à la fois la taille et les propriétés

calculons concentration optiques nous une volumique en objets diffusants (Fig.9d).Nous distinguons donc deux phases dans ce mécanisme de complexation. Une première phase de naissance des coacervats jusqu'à un pH voisin de 4.1. Pendant cette phase le nombre de complexe augmente (phi augmente) avec une taille constante. Ensuite apparaît un deuxième processus à fraction volumique constante, la taille des coacervats augmente. Nous avons donc un phénomène de regroupement (coalescence) des coacervats.



Fig.9 : Suivi en continu du mécanisme de coacervation. a) et b) mesures de l_{TR} et des effets de polarisation. c) et d) Taille et fraction volumique des coacervats

7. Conclusion

L'étude du transport stationnaire incohérent de lumière polarisée est une nouvelle technique nonintrusive de caractérisation des suspensions concentrées. Connaissant les propriétés optiques du système nous pouvons simultanément déterminer la taille des suspensions ainsi que leur fraction volumique. Le suivi du mécanisme de coacervation est un exemple d'application en continue de la technique (2s pour chaque acquisition). Le dispositif est installé sur un rhéomètre ce qui offre la possibilité modifications de coupler les macroscopiques (rhéologie) avec les propriétés structurales.

[1] C. Baravian, F. Caton, J. Dillet, and J. Mougel. Steady light transport under flow: Characterization of evolving dense random media. *Phys. Rev.* E 71, 066603 (2005).

[2] C. Bohren and D. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (John Wiley and Sons, 1983).

[3] S. Bartel and A. H. Hielscher. Monte Carlo simulation of the diffuse backscattering Mueller matrix for highly scattering media. *Appl.Opt.* 39, 1580–1588 (2000).

[4] J. Dillet, C. Baravian, F. Caton, and A. Parker. Size determination by use of two-dimensional Mueller matrices backscattered by optically thick random media. *Appl.Opt.* 45, 4669–4676 (2006).

Rhéophysique des suspensions concentrées : Mécanisme du rhéoépaississement

Abdoulaye Fall^{1,2}, Nicolas Huang¹, François Bertrand², Guillaume Ovarlez², Daniel Bonn^{1,3}

¹Laboratoire de Physique Statistique, Ecole Normale Supérieure, Paris (UMR 8550 CNRS) ²Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil, Champs sur Marne (UMR 113 LCPC-ENPC-CNRS) ³Van der Waals-Zeeman Institute, University of Amsterdam

Résumé : Nous étudions le comportement rhéologique d'une suspension concentrée de particules non-browniennes (fécule de maïs) fortement rhéoépaississante. Nous mesurons les profils de vitesse par IRM et montrons que l'écoulement est localisé à basse vitesse de cisaillement. Le rhéoépaississement apparaît à la fin du régime de localisation et est accompagné par des efforts normaux importants. Le taux de cisaillement d'initiation du rhéoépaississement dépend de l'entrefer de la géométrie de mesure. Nous mesurons la dilatance de la suspension en fonction du taux de cisaillement et montrons que le rhéoépaississement est une conséquence de la dilatance de Reynolds.

Mots-clé : Suspension concentrée, Rhéoépaississement, Localisation, Contraintes Normales, Confinement, Dilatance.

1. Introduction

Les matériaux pâteux ou suspensions concentrées sont omniprésents dans la vie quotidienne et dans les procédés industriels : ce sont les boues de forage dans l'exploitation de gisements pétroliers, les ciments et mortiers, les pâtes à papier, les peintures et vernis... Pratiquement toutes ces suspensions présentent un comportement rhéofluidifiant : leur viscosité apparente diminue avec le taux de cisaillement. C'est un phénomène très général qui reflète de la tendance des particules à s'organiser pour faciliter l'écoulement. Si le comportement rhéofluidifiant est très répandu, le caractère rhéoépaississant (i.e. l'augmentation de la viscosité avec le taux de cisaillement) est plus rare ; il est observé par exemple avec certaines pâtes de ciment, notamment à des gradients de vitesse très élevés qui ne sont qu'exceptionnellement atteints au cours d'un mélange. Plus généralement, le rhéoépaississement se rencontre dans des suspensions concentrées de particules avec des tailles de 1 à 100 µm [1]. Ce phénomène est encore mal compris et son origine fait encore débat. Plusieurs mécanismes ont été proposés : (i) la transition ordre-désordre induite par le cisaillement [2,3], (ii) la formation de structures particulaires (les clusters hydrodynamiques) sous cisaillement [4-7], (iii) ou encore la transition vers un régime où l'inertie des grains prédomine [8,9]. Ces mécanismes ne nécessairement sont pas en pertinent contradiction : le mécanisme dépend notamment de la taille de particules.

Nous étudions le comportement rhéologique d'une suspension de fécule de maïs, dont le caractère rhéoépaississant est bien connu et est très marqué.

Notre objectif est de clarifier l'origine du comportement rhéoépaississant de cette suspension en couplant des mesures macroscopiques originales (comme l'étude de l'influence de l'entrefer de la géométrie de mesure sur le comportement rhéoépaississant, et des mesures de dilatation volumique en fonction du taux de cisaillement) et des mesures locales des propriétés d'écoulement par IRM

2. Dispositif expérimental

Nous utilisons des particules de fécule de maïs (Sigma Aldrich) qui sont relativement monodisperses, autour de 20 microns de diamètre, et sont irrégulières (Fig.1).



Fig.1 : grains de fécule de maïs en suspension.

Les suspensions étudiées sont préparées en plongeant les particules de fécule dans un solvant de même densité (solution de CsCl) : ainsi, aucune sédimentation ou crémage n'est observé. Nous présentons les résultats obtenus sur une suspension concentrée à 41 % ; tous les échantillons (concentrés de 30 % à 45 %) ont montré un comportement similaire.

Les expériences sont effectuées avec une géométrie plan-plan (diamètre 40 mm) sur un rhéomètre Bohlin C-VOR 200 doté d'un capteur de force normale. Pour éviter le glissement de la pâte aux parois, nous utilisons des géométries sablées et striées [10]. Nous étudions le comportement rhéologique en effectuant une lente montée du taux de cisaillement (balayage logarithmique de 10^{-2} à 100 s^{-1} d'une durée de 300 secondes). Nous mesurons l'évolution de la viscosité apparente et de l'effort normal au cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Nous effectuons cette étude pour diverses tailles d'entrefer.

Des expériences en IRM ont été réalisées en géométrie de Couette (rayon intérieur 4.15 cm, rayon extérieur 6 cm, hauteur 11 cm). Le cylindre intérieur est entraîné à une vitesse de rotation constante Ω comprise entre 0.01 et 100 tours/min correspondant à des taux de cisaillement moyens de 0.002 à 23.5 s⁻¹. Nous mesurons les profils de vitesse stationnaires dans l'entrefer pour diverses vitesses Ω (les détails sur l'imageur et les procédures sont donnés dans [11-13]).

3. Effet de l'entrefer de la géométrie de mesure sur le rhéoépaississement



Fig.2. (a) Viscosité en fonction du taux de cisaillement. (b) Contraintes normales en fonction du taux de cisaillement. Mesures effectuées en géométrie plan-plan avec des entrefers de 0.85 à 2 mm.

La Fig.2a montre la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différents entrefers. Aux bas taux de cisaillement, on observe un comportement rhéofluidifiant. A partir d'un certain taux de cisaillement, une augmentation très brusque de la viscosité est observée : c'est le phénomène de rhéoépaississement. Le taux de cisaillement critique d'initiation du rhéoépaississement dépend très fortement de l'entrefer utilisé : il varie entre 0.2 s⁻¹ pour un entrefer e de 0.8 mm et 2 s^{-1} pour e=2 mm. L'augmentation brusque de la viscosité va de pair avec l'apparition d'efforts normaux très importants (Fig.2b). On peut définir le taux de cisaillement critique aussi bien comme le taux de cisaillement pour lequel la viscosité apparente augmente que celui pour lequel les efforts normaux commencent à se développer : on observe que tous deux sont du même ordre de grandeur et semblent augmenter linéairement avec l'entrefer (Fig.3). Les mêmes phénomènes sont observés si on étudie le rhéoépaississement en géométrie de Couette pour divers entrefers.

Une conclusion importante est que le taux de cisaillement critique n'est pas une grandeur intrinsèque

des matériaux rhéoépaississants ; un mécanisme pertinent doit permettre de reproduire ce phénomène.





4. Loi d'écoulement : apport de l'IRM



Fig.4 : Profils de vitesse dans l'entrefer de la géométrie de Couette pour des vitesses de rotation de 0.02 à 9 tours/min. Insert : zoom et mise en évidence de $\dot{\gamma}_{seuil}$.

La Fig.4 montre les profils de vitesse obtenus par IRM. On observe qu'à basse vitesse de rotation Ω , seule une faible fraction de la suspension est cisaillée : il y a localisation de l'écoulement. La fraction de matériau en écoulement croît avec Ω , et pour $\Omega \ge 6$ tours/min, tout l'entrefer est cisaillé. Cette localisation est associée à un seuil d'écoulement. La mesure du rayon critique r_c auquel le matériau cesse de s'écouler permet de déterminer le seuil d'écoulement, $\tau_c = \frac{C}{2\pi H r_c^2}$ où C est

le couple appliqué et H la hauteur du cylindre intérieur. On obtient une contrainte seuil τ_c de l'ordre de 0.4 *Pa*, contrainte trop faible pour être détectée avec une simple expérience telle qu'un essai sur plan incliné [14] ; ainsi, bien que la suspension ne semble pas se comporter macroscopiquement comme un fluide à seuil elle présente un très faible seuil d'écoulement. On remarque aussi qu'il existe un taux de cisaillement seuil $\dot{\gamma}_{seuil}$ à l'interface entre la zone cisaillée et la zone non cisaillée : en dessous de $\dot{\gamma}_{seuil}$ il n'existe pas d'écoulement stable. L'existence d'un taux de cisaillement seuil associé à un seuil de contrainte est une propriété générale des matériaux à seuil découverte récemment [10]. L'insert de la Fig.4 montre qu'il reste constant quel que soit Ω : il s'agit bien d'une grandeur intrinsèque du matériau contrairement au taux de cisaillement d'initiation du rhéoépaississement. Les profils de vitesses nous donnent le taux de cisaillement en tout point de l'entrefer : $\gamma(r) = \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r}$; de même, le couple C nous donne la contrainte de cisaillement locale $\tau(r) = \frac{C}{2\pi Hr^2}$. En éliminant le rayon r de ces 2 expressions, nous en déduisons une portion de la courbe d'écoulement $\tau = f(\dot{\gamma})$. Cette même expérience reproduite pour plusieurs vitesses de rotation Ω permet de reconstruire la courbe d'écoulement de la suspension (Fig.5).



Fig.5 : Rhéogramme reconstruit à partir des profils de vitesse

Nous obtenons une courbe d'écoulement montrant le caractère rhéofluidifiant de la suspension ainsi que son seuil d'écoulement. La même détermination n'a pas pu être effectuée en régime rhéoépaississant : en effet, pour des vitesses de rotation $\Omega \ge 9$ tours/min, tout l'entrefer est cisaillé ; l'ensemble s'épaissit alors et le rhéomètre n'arrive plus à faire tourner le cylindre intérieur. Nous déterminons donc le début du régime rhéoépaississant par l'augmentation brusque du couple mesuré sur l'axe de rotation du rhéomètre-IRM.

L'observation essentielle qu'il faut maintenant comprendre est que le rhéoépaississement se produit juste à la fin du régime de localisation, quand tout l'entrefer commence à être cisaillé.

5. Rôle du confinement

Les efforts normaux qui se développent lors du rhéoépaississement sont caractéristiques de la dilatance de Reynolds : un matériau granulaire cisaillé se dilate dans la direction normale au gradient de vitesse [15]. Or, dans notre système, les grains sont confinés entre les plans et dans le solvant ; ce dernier fournit une pression d'emprisonnement due à sa tension de surface γ qui est de l'ordre de $P_c = \gamma/R \approx 7000$ Pa (où R est la taille des grains) et est comparable aux contraintes normales mesurées lors du rhéoépaississement.

Pour voir si la brusque augmentation de viscosité lors du rhéoépaississement est due au confinement, au lieu de travailler à entrefer fixe, nous imposons l'effort normal à zéro et laissons varier librement l'entrefer afin d'atteindre la valeur désirée de l'effort normal.



Fig.6 : Deux expériences indépendantes de cisaillement planplan à 1.6 s^{-1} , contrainte normale consignée à zéro. (a) Evolution au cours du temps de l'entrefer et de la contrainte normale. (b) Evolution au cours du temps du couple et de la contrainte normale.

Un exemple de mesure est montré sur la Fig.6, où, pour un entrefer initial donné (0.8 mm), nous avons imposé un taux de cisaillement supérieur au taux de cisaillement critique d'initiation du rhéoépaississement observé pour cette taille d'entrefer (cf. Fig.2). Ainsi, dès le début du cisaillement, on observe des efforts normaux qui deviennent de plus en plus importants (Fig.6a,b) ; cette bouffée d'efforts normaux due à la dilatance de la suspension correspond de plus à une augmentation de la viscosité de la suspension (Fig.6b) : nous sommes bien dans le régime rhéoépaississant. En même temps, on observe une augmentation de l'entrefer (Fig.6a). Cette augmentation, favorisée par la dilatance, fait tendre les efforts normaux vers zéro, et a jusqu'à disparition lieu une totale du rhéoépaississement (le couple diminue parallèlement aux contraintes normales et tend vers une valeur beaucoup plus faible): il n'y a donc plus de rhéoépaississement si on laisse le système se dilater librement.

En répétant cette expérience pour différents taux de cisaillement et pour un même entrefer initial, on obtient la variation volumique, en fonction du taux de cisaillement, qui permet à la suspension de couler librement, c'est-à-dire sans développer d'efforts normaux.



Fig.7 (a) : Evolution de l'entrefer en fonction du temps pour divers taux de cisaillement. (b) Variation Δh de l'entrefer en fonction du taux de cisaillement.

La Fig.7a montre l'évolution de l'entrefer au cours du temps pour différents taux de cisaillement imposés. La Fig.7b montre la variation de l'entrefer en fonction du taux de cisaillement. On observe que Δh évolue raisonnablement linéairement avec le taux de
cisaillement; ceci est en accord avec un modèle que nous avons proposé [16], où nous écrivons que le blocage se produit lorsque la suspension a atteint une certaine dilatation maximum définie par une variation volumique critique. En remarquant que la variation volumique est une fonction linéaire du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, on peut retrouver la dépendance du cisaillement taux de critique d'initiation du rhéoépaississement avec l'entrefer observée Fig.3 [16]. explique également une autre observation On intéressante : les résultats montrés sur la Fig.2 restent valables seulement lorsque l'excédent de suspension, qui déborde de l'entrefer après confinement, est soigneusement enlevé. Si quelques ml de pâte sont laissés autour de l'entrefer et en contact avec l'échantillon dans l'entrefer, le taux de cisaillement critique d'initiation du rhéoépaississement devient plus important. On comprend ce phénomène en remarquant que l'excédent de suspension se comporte comme un réservoir permettant au système de se dilater et donc de retarder le rhéoépaississement. De la même façon, on comprend que le rhéoépaississement survienne à la fin du régime de localisation (cf. section 4) : tant que l'écoulement est localisé, la zone morte agit comme un réservoir permettant à la zone en écoulement de se dilater ; ca n'est plus possible à la fin du régime de localisation : lorsque tout le matériau s'écoule, il est désormais confiné entre 2 parois rigides.

6. Conclusion

Nous avons étudié le comportement rhéologique d'une suspension concentrée de particules non-browniennes (fécule de maïs) qui présente un comportement rhéoépaississant marqué. Les principaux résultats obtenus dans cette étude sont que : (i) pour de faibles taux de cisaillement macroscopiques, une localisation de l'écoulement se produit, indiquant l'existence d'un seuil d'écoulement très faible; cette localisation disparaît lorsque le taux de cisaillement augmente ; (ii) le rhéoépaississement se produit juste à la fin du régime de localisation quand tout l'entrefer est cisaillé ; (iii) le taux de cisaillement critique d'initiation du rhéoépaississement dépend de l'entrefer de la géométrie de mesure. A l'aide de mesures de dilatance de la suspension en fonction du taux de cisaillement, nous avons montré que tous ces résultats peuvent s'expliquer par la tendance du système à se dilater sous cisaillement.

[1] Barnes, H.A. Shear-Thickening ('Dilatancy') in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids. *J. Rheol.* 33, 329-366 (1989).

[2] Hoffman, R.L. Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions. I. Observation of a Flow Instability. *J. Rheol.* 16, 155-173 (1972). [3] Hoffman, R.L. Explanations for the cause of shear thickening in concentrated colloidal suspensions., *J.Rheol* 42, 111-123 (1998).

[4] Brady, J.F., G. Bossis. Stokesian Dynamics. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 20, 111-157 (1988).

[5] Melrose, J.R. and Ball, R.C. Continuous shear thickening transitions in model concentrated colloids-The role of interparticle forces. *J. Rheol.* 48, 937-960 (2004).

[6] Bender, J.W. and Wagner, N.J. Reversible shear thickening in monodisperse and bidisperse colloidal dispersion. *J. Rheol.* 40, 899-916 (1996).

[7] Maranzano, B.J., N.J. Wagner. Flow-small angle neutron scattering measurements of colloidal dispersion microstructure evolution through the shear thickening transition. *J. Chem. Phys.* 117, 10291-10302 (2002).

[8] Bagnold, R.A. Experiments on a gravity-free dispersion of large solid spheres in a Newtonian fluid under shear. *Proc. R. Soc. Lond.* A 225, 49-63 (1954).

[9] Lemaître, A. Origin of a Repose Angle: Kinetics of Rearrangement for Granular Materials. *Phys. Rev. Lett.* 89, 064303 (2002).

[10] Coussot, P. *Rheometry of Pastes, Suspensions and Granular Materials.* (John Wiley & Sons, New York, 2005).

[11] Raynaud, J.S., P. Moucheront, J.C. Baudez, F. Bertrand, J.P. Guilbaud, P. Coussot. Direct determination by NMR of the thixotropic and yielding behavior of suspensions. *J. Rheol.* 46, 709-732 (2002).

[12] Rodts, S., F. Bertrand, S. Jarny, P. Poullain, P. Moucheront. Développements récents dans l'application de l'IRM à la rhéologie et à la mécanique des fluides. *C.R. Chimie* 7, 275 -282 (2004).

[13] Ovarlez, G., F. Bertrand, S. Rodts. Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging. *J. Rheol.* 50, 256-292 (2006).

[14] Coussot, P., Q.D. Nguyen, H.T. Huynh, D. Bonn. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *J. Rheol.* 46, 573-589 (2002).

[15] Lootens, D., H. Van Damme, Y. Hémar, P. Hébraud. Giant stress fluctuations at the jamming transition. *Phys. Rev. Lett.* 95, 268302 (2005).

[16] Fall, A., N. Huang, F. Bertrand, G. Ovarlez, D. Bonn. Mechanism of Shear Thickening. Soumis à *Phys. Rev. Lett.*

Mesures PIV pour l'étude de l'écoulement viscosimétrique de suspensions thixotropes à seuil

A. Besq, A. Santa Cruz et R. Makhloufi

Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg – EA 2607 – Site Universitaire, BP 78, 50130 Cherbourg-Octeville

Résumé : Cette étude concerne l'écoulement d'une supsension d'argile de synthèse dans une cellule de Couette. L'analyse de l'écoulement se fait au moyen de la vélocimétrie par images de particules (PIV). On présente les procédures complètes de mise en œuvre et d'exploitation de cette technique. On constate que l'écoulement est caractérisé par deux zones, l'une étant cisaillée, l'autre non. On montre que l'analyse de la transition entre ces deux zones est dépendante de la précision de mesure des très faibles vitesses.

Mots-clé : hectorite, argile, thixotropie, PIV.

1. Introduction

Les écoulements de fluides complexes font intervenir des mécanismes qui requièrent une meilleure compréhension que ce soit du point de vue industriel ou fondamental. Une description moyenne de l'écoulement à partir des contraintes appliquées et des déformations résultantes est une première approche. Cependant, les fluides complexes sont caractérisés par une structure interne. Les évolutions des caractéristiques de l'écoulement et de cette structure sont intimement liées. Des organisations locales peuvent survenir ce qui fausse alors les interprétations pouvant être faites sur la seule base de grandeurs moyennes. Le recours à des techniques permettant une caractérisation locale de l'écoulement des fluides complexes est donc nécessaire. Parmi ces techniques, on trouve celles relatives au champ de la vélocimétrie. Elles sont mises en oeuvre pour l'étude de systèmes très variés tels que les solutions de surfactant [1], les émulsions concentrées [1], les suspensions [2,3], les mousses [3]... Les situations d'écoulement viscosimétrique utilisées en rhéométrie sont entre autre examinées. Elles font intervenir des géométries cône-plan [3,4] ou cylindres coaxiaux [1,2,3] à large ou faible entrefer.

Cette étude concerne la mise en oeuvre de la technique de vélocimétrie par images de particules (PIV) pour l'étude des écoulements viscosimétriques avec une géométrie de cylindres coaxiaux. La technique de vélocimétrie, consiste à déterminer le champ de vitesse dans un fluide sous écoulement en filmant des particules introduites dans l'échantillon. Le système retenu est une suspension transparente, thixotrope et à seuil.

2. Dispositif expérimental

Les essais sont réalisés avec une cellule de cisaillement équipée d'une géométrie à cylindres coaxiaux (figure 1).



Fig. 1 : Schéma de principe de la cellule de cisaillement et de la mesure PIV.

Le cylindre intérieur à extrémité conique (rayon $r_1=22$ mm, hauteur cylindrique 61,6 mm, hauteur conique 11,9 mm) est en PVC gris. La surface cylindrique peut être rendue rugueuse en la recouvrant d'une feuille de papier de verre de grade P500. Le mouvement continu de rotation du cylindre intérieur (rotor) est obtenu grâce à un moteur pas à pas (200 pas/tour) et une transmission à double courroie crantée. Cet ensemble est disposé sur la partie supérieure de la cellule de cisaillement. Le module de commande du moteur utilise 2 drivers de moteur LMD18245 qui permettent un contrôle au 1/16^{ème} de pas. La vitesse de rotation ω imposée couvre une large gamme (1 à 120 tr/min). Actuellement, seul des paliers de vitesse peuvent être appliqués.

Le cylindre extérieur (rayon $r_2=33$ mm) doit permettre les visualisations. Il doit être transparent et présenter des

surfaces extérieures planes pour minimiser les problèmes de parcours optique. Il est donc alésé dans un parallélépipède de PMMA de section carré 80x80 mm. Le rapport entrefer/rayon extérieur est le même que celui utilisé pour la vélocimétrie par IRM [2].

La cellule de cisaillement est régulée en température par circulation d'un fluide caloporteur dans un circuit longeant les arêtes du parallélépipède.

La méthode PIV est basée sur le repérage d'un ensemble de particules individuelles présentes dans le fluide afin d'en déterminer le déplacement statistiquement le plus probable. Les mesures PIV sont obtenues en utilisant un banc LaVision comportant un laser Nd :YAG de 50 mJ, une caméra CCD double trame Image Intense (1376x1024 pixels) munie d'un objectif de focale 210 mm et un PC permettant l'acquisition des images et leur traitement. La zone de visualisation est illuminée par une nappe laser perpendiculaire à l'axe de rotation et confondue avec le plan médian de la partie cylindrique du rotor. La prise d'images est faite perpendiculairement au fond du stator.

3. Matériaux

Un mélange newtonien eau-glycérine à 50% en poids est tout d'abord utilisé afin de valider le dispositif expérimental. Ce mélange est réalisé sous agitation magnétique.

Le deuxième fluide étudié est une suspension de nature thixotrope à seuil. Elle est obtenue à partir d'optigel SH (Süd Chemie) qui est une argile de synthèse de type hectorite. La composition moyenne en oxyde donnée par le fabricant est SiO2 59% ; MgO 27 % ; Na2O 3 % ; Li2O 0,7%. La masse volumique mesurée à l'aide d'un pycnomètre Accupyc 1330 (Micromeritics) est de 2330±20 kg/m3. Ces informations diffèrent légèrement de celles rapportées pour la Laponite RD [5,6] qui a fait l'objet de nombreuses études. La suspension est préparée en utilisant 2,04 g d'argile pour 100g d'eau ultrapure (soit une concentration de 0,8 % en volume). Le volume préparé de 250 ml s'obtient par ajout progressif de l'argile dans l'eau. Le mélange, d'une durée de 10 min, s'effectue avec un homogénéiseur UltraTurax à 10000 tr/min. Un temps d'hydratation d'une semaine est respecté avant d'utiliser la préparation. La valeur de pH atteinte est alors de 10. Aucun ajustement n'a donc été opéré.

L'ensemencement des fluides est réalisé par ajout de particules sphériques (diamètre 2,8 \pm 0,1µm) de mélamine (ACIL SARL). La densité volumique fixée est de l'ordre de 200 particules/mm³. La dispersion des particules est faite au moyen d'un agitateur magnétique (durée 15 min) juste après la préparation des mélanges. Les particules sont teintées dans la masse avec de la rhodamine 6B. Ce

fluorophore présente une absorption quasi maximale pour la longueur d'onde du laser (532 nm) ce qui permet une excitation optimale. L'émission de fluorescence présente un pic à une longueur d'onde supérieure à 532 nm et s'étend sur plus de 150 nm. L'utilisation d'un filtre passe-haut permet ainsi d'obtenir l'image des particules en s'affranchissant des problèmes de réflexion du laser et de contraste optique entre le fluide et les particules.

3. Procédures expérimentales

3.1 Déroulement des essais

Pour faire une calibration, on utilise une mire circulaire (de même diamètre que le stator) en époxy cuivré comportant un quadrillage de croix de pas de 2 mm avec des traits d'épaisseur 0,1 mm et de longueur 1 mm. La correspondance pixel-mm entre le plan image et le plan réel visualisé est donc établie à l'aide d'un enregistrement de l'image de la mire plongée dans le fluide étudié et maintenue dans le plan de la nappe laser. Compte tenu de l'indice de réfraction des matériaux mis en oeuvre, il convient d'effectuer cette procédure pour chaque fluide.

Pour tous les essais, nous travaillons par série de 200 paires d'images. L'écart temporel entre deux impulsions laser donnant lieu à l'enregistrement d'une paire d'images est adapté de sorte que l'on puisse déterminer le déplacement engendré par la plus forte vitesse tangentielle (i.e. au niveau du rotor). La fréquence d'enregistrement des paires d'images est de 5 Hz.

Pour un état initial de fluide donné et une vitesse de rotation imposée, la séquence d'acquisition consiste en une prise de 5 séries de paires d'images avec un écart temporel respectif entre chaque série de 0, 5, 15 et 15 minutes. Le champ de vitesses obtenu à la fin correspond forcément à un écoulement établi dans le cas d'un fluide newtonien.

3.2 Exploitation des résultats

La méthode de corrélation croisée adaptative (logiciel DAVIS, Lavision) a été utilisée pour traiter les paires d'images. La taille finale de la fenêtre d'interrogation a été fixée à 16x16 pixels avec 50 % de recouvrement. Les champs instantanés de vitesses obtenus possèdent 172x128 vecteurs exprimés en coordonnées cartésiennes et répartis sur un maillage cartésien régulier.

La symétrie de révolution de la cellule de cisaillement fait que la base cylindrique est plus appropriée pour l'analyse des champs de vitesses. La nouvelle origine à considérer est le point d'intersection O de l'axe de rotation avec le plan d'écoulement. Les coordonnées du point O, qui est systématiquement hors zone de visualisation, sont déterminées en relevant les coordonnées d'un ensemble de points situés sur la périphérie du rotor. Une minimisation selon le principe des moindres carrés permet de trouver les coordonnées de O, centre du cercle de rayon r1 (rayon du rotor) passant au mieux par les points précédents. Avec cette procédure, l'écart maximal observé entre les valeurs de rayon associé est de l'ordre de la précision du pointage lors du relevé (soit 3-4 pixels).

Un profil moyen de vitesse est alors construit en calculant d'abord une moyenne temporelle de N champs de vitesses. On procède ensuite au changement conjoint de base et de repère de ce champ de vitesse en utilisant les coordonnées du point O. En supposant une indépendance selon z, on a dans le plan d'écoulement de l'étude :

$$\mathbf{u}_{\mathbf{r}}(\mathbf{r},\boldsymbol{\theta}) = 0 \tag{1}$$

$$u_{\theta}(\mathbf{r},\theta) = \frac{\omega}{\mathbf{r}_{2}} \cdot \frac{(\mathbf{r}_{1} \cdot \mathbf{r}_{2})^{2}}{\mathbf{r}_{2}^{2} - \mathbf{r}_{1}^{2}} \left[\frac{\mathbf{r}_{2}}{\mathbf{r}} - \frac{\mathbf{r}}{\mathbf{r}_{2}} \right]$$
(2)

Enfin, on établit une moyenne spatiale en intégrant angulairement chaque composante de vitesse sur un secteur d'angle d'ouverture α (figure 1). Par la suite, on désigne respectivement par U_r et U_{θ} la valeur moyenne spatiotemporelle de la vitesse radiale et de la vitesse tangentielle.

4. Résultats

Pour cette étude la température de la cellule de cisaillement est fixée à 25°C.

On examine tout d'abord les profils de vitesse mesurés lors de l'écoulement établi du mélange eau-glycérine pour différentes vitesses de rotation du cylindre intérieur qui est lisse. La figure 2 présente chacune des composantes ainsi que les profils théoriques donnés par les équations (1) et (2). La moyenne spatiotemporelle est obtenue en considérant les 200 derniers champs de vitesses et un secteur d'angle d'ouverture α =12°. On observe une très bonne concordance entre les résultats expérimentaux et théoriques. Les vecteurs vitesse ont bien une composante principalement tangentielle. Les valeurs de vitesse radiale sont voisines de zéro et sont d'un ordre de grandeur très inférieur à celui des vitesses tangentielles. Au niveau des parois, les valeurs de vitesse tangentielle obtenues par prolongement du profil correspondent à celles attendues ce qui suggère qu'il n'y a pas de phénomène de glissement aussi bien près du rotor que du stator. On constate néanmoins une variation brusque des valeurs de vitesse à proximité des parois. Ces valeurs aberrantes sont inhérentes aux fenêtres d'interrogation qui recouvrent dans cette région à la fois une zone de l'écoulement et une partie solide (rotor ou stator).

Les écoulements avec la suspension d'optigel sont réalisés avec un cylindre intérieur rugueux. L'état initial du fluide est celui atteint après 15 minutes de cisaillement obtenu avec une vitesse de rotation de 120 tr/min. On impose ensuite une vitesse de rotation inférieure et on applique la procédure de mesure décrite précédemment.



Fig. 2 : Profils moyens de vitesse radiale et tangentielle pour le mélange eau-glycérine. Le cylindre intérieur $(r_1=22 \text{ mm})$ est lisse. Les profils en ligne continue sont calculés à partir des équations (1) et (2). Les mêmes symboles sont utilisés pour les deux graphes.



Fig. 3 : Profils moyens de vitesse tangentielle pour la suspension d'optigel. La droite en pointillée matérialise l'enveloppe du cylindre intérieur qui est rugueux. Les carrés pleins indiquent la valeur de la vitesse tangentielle à la périphérie du rotor correspondant à chaque vitesse de rotation. Les profils en ligne continue sont obtenus par calage de l'équation (3) sur les points expérimentaux.

Les 10 derniers champs de vitesses de chaque série sont utilisés pour calculer les profils de vitesse en considérant une nouvelle fois un secteur d'angle d'ouverture α =12°. Dans un premier temps, on analyse seulement la dernière série. Les temps d'expérimentation sont trop courts pour que l'on puisse parler de profils de vitesse à l'équilibre. Les écoulements étant également caractérisés par une composante essentiellement tangentielle seule celle-ci sera présentée. La figure 3 donne en échelle logarithmique les profils de vitesse relatifs à 4 vitesses de rotation. On constate que les profils présentent un même aspect et qu'ils se décomposent en deux régions : l'une cisaillée (zone proche du cylindre intérieur) où la pente du profils diminue progressivement, l'autre non cisaillée où les vitesses sont voisines de zéro. L'étendue de la zone non cisaillée est d'autant plus grande que la vitesse de rotation est faible. L'évolution de la vitesse tangentielle dans la zone cisaillée peut s'exprimer d'après [2] par :

$$u_{\theta} = K \left[\left(\frac{r}{r_{c}} \right)^{-m} - \left(\frac{r}{r_{c}} \right) \right]$$
(3)

où r_c est le rayon associé à l'interface entre la zone cisaillée et non cisaillée. L'ajustement réalisé est satisfaisant au voisinage du rotor mais présente des écarts significatifs lorsque l'on tend vers la zone non cisaillée. On voit également que la valeur de vitesse tangentielle au voisinage immédiat du cylindre intérieur est inférieure à celle imposée, ce qui traduit l'existence d'une vitesse de glissement. Celle-ci tend à s'annuler lorsque la vitesse de rotation est suffisamment grande.



Fig. 4 : Profils moyens de vitesse tangentielle au cours du temps pour une vitesse de rotation de 5 tr/min (suspension d'optigel). La flèche repère la valeur imposée de vitesse tangentielle à la paroi du cylindre intérieur.

On analyse à présent l'ensemble de la séquence d'acquisition pour la vitesse de rotation de 5 tr/min (figure 4 et figure 5 avec une autre échelle). Le régime transitoire met en évidence des profils de vitesse d'allure similaire aux précédents et un glissement à la paroi du rotor. Au cours du temps, on assiste à une augmentation conjointe de l'étendue de la zone non cisaillée et de la vitesse de glissement. La transition entre la zone cisaillée et non cisaillée se traduit par une discontinuité au niveau de la pente du profil des vitesses. La pente relevée à l'intersection du profil avec l'axes des abscisses est à peu près constante au cours du temps. Cette observation a déjà été rapportée [2]. Si l'on applique la méthode de corrélation croisée adaptative aux doublets d'images formés par les premières images de deux paires successives, on détermine un déplacement sur une période de 0,2 s qui est beaucoup plus grande que le temps entre deux impulsions laser. On est alors en mesure quantifier plus précisément de très de faibles déplacements. Les valeurs de vitesse mesurées (figure 5) sont concordantes avec celles obtenues précédemment, net-tement moins fluctuantes et avec moins de valeurs aberrantes négatives. Ces résultats indiquent qu'il est toujours possible de considérer une discontinuité au

niveau de la pente du profil, mais que cette pente décroît au cours du temps.



Fig. 5 : Profils de vitesse tangentielle obtenu par PIV en considérant les paires d'images (symboles pleins et identiques à ceux de la figure 4) ou les doublets d'images formés par les premières images de deux paires successives (symboles vides).

5. Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons développé une cellule de cisaillement de grande taille et des procédures de mesure locales et de dépouillement de champs de vitesse au sein de l'entrefer obtenus par PIV. Une validation a été établie avec un fluide newtonien. L'écoulement obtenu avec une suspension d'argile révèle un phénomène de glissement qui tend à disparaître lorsque la vitesse de rotation augmente. Il a aussi été mis en évidence une organisation en deux zones, l'une proche de la géométrie en rotation où le fluide est cisaillé, l'autre où le fluide est immobilisé. L'observation de la transition entre ces deux zones reste délicate. A partir du moment où à la fois la précision de mesure sur les basses vitesse et la résolution spatiale sont suffisantes, on observe un profil semble tendre de vitesse qui beaucoup plus progressivement vers zéro.

Références

[1] Bécu, L., Fluides complexes sous cisaillement : rhéologie locale, écoulements inhomogènes et dynamiques spatiotemporelles. *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I*, 2005.

[2] Raynaud, J.S., Moucheront, P., Baudez, J.C., Bertrand, F., Guilbaud, J.P., Coussot, P. Direct determination by nuclear magnetic resonance of the thixotropic and yielding behavior of suspensions. *Journal of Rheology*, 46(3), 709-732 (2002).

[3] Coussot, P. Rheometry of pastes, suspensions and granular materials. Applications in industry and environment, *Wiley Interscience*, 2005.

[4] Britton, M.M., Callaghan, P.T., Nuclear magnetic resonance visualization of anomalous flow in cone-and-plate rheometer, *Journal of Rheology*, 41(6), 1365-1386 (1997).

[5] Mongondry, P., Structure et comportement rhéologique de suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs. *Thèse de doctorat, Université du Maine-Le Mans*, 2003.

[6] Ramsay, J.D.F., Lindner, P. Small-angle Neutron Scattering Investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids, *Journal of Chemical Society Faraday Transaction*, 89(23), 4207-4214 (1993).

Techniques expérimentales de mesures de surfaces libres

S. Jarny¹, L. Thomas¹, L. David¹, V. Valle², J.-C. Dupré²

 Laboratoire d'Études Aérodynamiques, UMR 6609, SP2MI Téléport 2, boulevard Marie et Pierre Curie, BP 30179, 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex
 Laboratoire de Mécanique des Solides, UMR 6610, SP2MI Téléport 2, boulevard Marie et Pierre Curie, BP 30179, 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex

Résumé : Il convient aujourd'hui de pouvoir suivre le déplacement d'une surface tridimensionnelle au cours du temps. Deux techniques de mesures sont présentées dans cette étude : la projection de franges et la stéréo corrélation. Afin d'effectuer une comparaison de ces méthodes de mesures nous les appliquons simultanément sur un écoulement d'une suspension de bentonite thixotrope dans un canal incliné.

Mots-clé : Plan incliné, Surfaces libres, Stéréo corrélation, Projection de franges.

1. Introduction

L'étude d'écoulements à surfaces libres de fluides complexes nécessite aujourd'hui de nouveaux outils de mesures. En effet, les mécanismes physiques régissant ces écoulements sont tridimensionnels alors que les mesures dans la plupart des cas restent bidimensionnelles. Différentes techniques ont été développées récemment pour suivre l'évolution de vagues ou de surfaces libres par Chanson [1] et Adam et al. [2].

L'objectif affiché ici est de réaliser des mesures en simultané avec deux techniques sur des suspensions de bentonites thixotropes dans un canal incliné. L'une, la projection de franges, est empruntée à la mécanique des solides et l'autre, la stéréo-corrélation, à la mécanique des fluides. Ces méthodes ont été validées précédemment sur des essais statiques où les déplacements étaient contrôlés [3]. Nous proposons maintenant une comparaison sur des essais dynamiques permettant d'élargir leurs champs d'application et plus particulièrement dans le domaine de la rhéologie.

2. Méthodes de mesures

2.1 Stéreo-corrélation

Cette méthode repose sur le principe de stéréoscopie, c'est-à-dire que la zone de visualisation est filmée par deux caméras distinctes permettant d'avoir une vision sous deux angles différents du même écoulement. Nous pouvons alors suivre le déplacement au cours du temps des marqueurs placés à la surface du matériau en écoulement. Les techniques de stéréo-PIV sont couramment employées aujourd'hui en mécanique des fluides et permettent dans une section bidimensionnelle de mesurer les trois composantes de la vitesse.



Figure 1 : Algorithme de recherche de la surface tridimensionnelle

Pendant de nombreuses années, l'introduction de paramètres était nécessaire pour remonter aux champs des trois composantes des vitesses à partir de deux champs de vitesse mesurés par deux caméras [4]. L'amélioration des systèmes de calibrage et de correction des désalignements [5,6] entre la section visualisée et la mire employée pour obtenir les paramètres des caméras permet actuellement de repérer les traceurs dans l'espace. Il est possible alors de faire des mesures sur des surfaces tridimensionnelles en mouvement [7,8].

Le principe de mesure est basé sur un calibrage tridimensionnel déterminer qui permet de les transformations entre les repères images (caméra gauche, caméra droite) et le repère réel ou objet. Comme les interfaces mesurées sont enregistrées sans passer au travers de paroi et que les distorsions apparaissent très faibles, un modèle linéaire est utilisé pour modéliser le passage des caméras à l'espace de mesure. Pour toute acquisition, les images de chaque caméra sont projetées dans le plan Z=0 à partir des transformations inverses de passage. La méthode suppose que seule la surface que l'on veut suivre est ensemencée en particules : soit la surface est opaque, soit les particules flottent en surface. Contrairement à la stéréoscopie PIV, un seul couple d'images est alors nécessaire pour déterminer la position de la surface. La corrélation des images projetées dans le plan Z=0 donne un champ de vecteurs appelé champ de désalignement qui permet d'estimer la position du plan réel. Bien que par l'expression des matrices de passage on puisse directement retrouver l'équation du plan à partir de reconstruction épipolaire, la méthode proposée cherche à identifier de façon itérative les coefficients du plan :

$$Z = a \times x + b \times y + c \tag{1}$$

Pour une correction de type de désalignement de nappe laser, une seule équation de plan est recherchée et doit être satisfaite sur toute l'image. Dans ce cas, on cherche les coefficients qui minimisent le champ de disparité (Fig.1). Pour une interface ou une surface libre, on décompose la surface en un ensemble de petites facettes pour lesquelles on cherche l'équation du plan. L'image de la caméra gauche par exemple est ainsi décomposée en petites fenêtres qui sont projetées dans le plan Z=0. Pour chacune d'elle, on projette la zone équivalente de l'image de droite suffisamment élargie pour retrouver le motif et permettre une corrélation par fenêtrage adaptatif. Le champ de disparité est évalué pour chacune des facettes et l'équation du plan est trouvée itérativement.

2.2 Projection de franges

La technique consiste à projeter un réseau de traits parallèles sur la pièce étudiée. La déformée de ce réseau est fonction des pentes locales de l'objet [9,10]. Nous pouvons donc obtenir le relief à un plan de référence près. Afin de retrancher ce plan la solution consiste à calculer les phases d'un plan de référence et de l'objet indépendamment. Pour cette étude le plan de référence est le fond du canal. En considérant que les distances objetsource et objet-observateur sont grandes devant le relief mesuré (environ 100 fois) une expression simple apparaît où la profondeur de l'objet s'exprime directement en fonction de la différence de phase ($\Delta \phi$), du pas du réseau projeté et de l'angle θ entre l'axe de visualisation et l'axe du vidéo projecteur. Une procédure d'étalonnage [10] (en faisant pivoter le plan de référence) est réalisée afin d'obtenir les caractéristiques du montage.

La précision de la technique est fonction de la procédure d'analyse de franges utilisée. La méthode la plus précise consiste à enregistrer 8 ou 16 images du même objet puis à effectuer pour chaque pixel une analyse fréquentielle par transformée de Fourier. Elle donne une précision de l'ordre de 1/100 d'interfrange.



Figure 2 : Principe de la projection de Moiré

Un calcul à partir des intensités lumineuses issues de 3 images distinctes permet d'obtenir la phase avec une précision de 1/40 d'interfrange. Ces méthodes ont été mises en œuvre de nombreuses fois dans des conditions statiques, la plus récente étant la mesure du relief d'un panneau de bois peint [11]. Ces procédures ne peuvent être utilisées pour des études en dynamique non stationnaire car à un instant donné une seule image correspond à l'état de l'objet étudié. La procédure choisie consiste donc à enregistrer une seule image à chaque instant de mesure, et à utiliser une méthode d'extraction de phase à partir de cette seule image (méthode MPC) [12,13]. Cette méthode est basée sur une analyse locale de la morphologie des franges en utilisant une technique de corrélation d'image. La précision obtenue est de l'ordre de 1/20 d'interfrange.

3. Dispositif expérimental et matériaux

3.1 Canal incliné

Le dispositif expérimental utilisé au cours de cette étude est conçu de la façon la plus simple qui soit : il est composé d'un canal incliné en PMMA, de largeur 35 cm et de longueur 69 cm, reposant sur un bâti fixe permettant de régler son angle d'inclinaison (Fig.3). Dans notre cas celui-ci a été fixé à 10° pour toutes les expériences réalisées. La partie supérieure du canal constitue le réservoir de fluide. Elle est fermée par une plaque en PMMA coulissant dans deux glissières. L'écoulement est alors généré en soulevant la plaque.

41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie



Figure 3 : Canal incliné

Autour de ce montage nous disposons 3 caméras CCD Flowmaster Intense de LaVision avec des objectifs de 50 mm de focale ainsi qu'un vidéoprojecteur (Fig.4). Les deux caméras placées latéralement servent aux mesures par stéréo corrélation alors que la caméra, prenant une vue de dessus de l'écoulement, et le vidéoprojecteur sont associées à la technique de projection de franges.



Figure 4 : Dispositif expérimental autour du canal incliné

Après avoir réalisé successivement le calibrage des deux techniques nous réalisons les essais de mesures simultanées. Pour la méthode de Moiré, les franges sont directement projetées en surface du matériau par l'intermédiaire du vidéoprojecteur. L'avantage de ce dispositif réside dans le fait que nous pouvons choisir la couleur des franges la plus appropriée en fonction de la couleur du matériau à étudier. En ce qui concerne la stéréo corrélation des marqueurs doivent être déposé à la surface du fluide en écoulement. Nous avons utilisé des particules de Rilsan entre 60 et 300 µm de diamètre.

Les essais se déroulent de la manière suivante. La suspension de bentonite est placée dans le réservoir après avoir été malaxée manuellement pendant 5 min. Nous ouvrons alors la porte et le fluide s'écoule lentement dans le canal. Cela nous permet de saupoudrer la surface libre des marqueurs avant de lancer les acquisitions avec les caméras, les franges étant projetées avant l'ouverture de la porte. L'enregistrement des films est piloté par ordinateur via le logiciel LaVision ce qui assure une parfaite synchronisation entre les trois caméras. La fréquence de prise d'images est adaptée à la vitesse d'écoulement. Le but de cette étude étant de réaliser une comparaison et

une faisabilité de mesures, ces paramètres n'ont pas été optimisés au cours de ces premiers essais.

3.2 Matériaux

Afin de réaliser des mesures simultanées avec les deux techniques, il est nécessaire d'avoir un fluide présentant certaines caractéristiques particulières. Il est, en effet, nécessaire que le matériau de l'étude ne s'écoule pas trop rapidement par rapport à la vitesse d'acquisition des caméras. Pour cela, il convient de préparer une suspension suffisamment concentrée. Par ailleurs, la présence de franges sur les images perturbe les analyses de stéréo corrélation alors que les marqueurs de surface gênent l'analyse de projection de franges. Après plusieurs essais la solution la plus satisfaisante a été de préparer une suspension de bentonite rouge sur laquelle nous projetons des franges bleues et saupoudrons la surface de marqueurs blancs. Ainsi, l'application devant les objectifs des caméras de filtres de couleur différents permet de faire disparaître soit les franges soit les marqueurs.

Nous avons choisi de travailler avec une concentration pseudo massique de 10%, c'est-à-dire 10 g d'argile pour 100 g d'eau. La préparation se fait en versant progressivement la poudre d'argile dans l'eau déionisée, cette première étape se faisant sous agitation avec un homogénéisateur Ultraturax à 11000 trs/min. Nous rajoutons alors quelques grammes de colorant en poudre Rouge Congo de Prolabo. Enfin une phase de malaxage de 30 min à 11000 trs/min permet d'obtenir une bonne dispersion des particules d'argiles et une suspension homogène. Le matériau est alors laissé au repos pendant une semaine pour laisser le temps à l'argile de s'hydrater complètement.





4. Résultats

Nous présentons les résultats obtenus pour un écoulement autour d'un obstacle placé au centre du plan (Fig.5). Cette configuration nous permet d'avoir un point de repère : l'épaisseur du cylindre étant de 20 mm. Par ailleurs, l'écoulement n'est pas uniforme et les variations de hauteurs sont importantes. Nous pouvons ainsi vérifier l'efficacité des techniques pour des conditions non idéales.



Figure 6 : Reconstruction de la surface avec la méthode de stéréo corrélation.

La méthode de stéréo corrélation est appliquée sur le front (Fig.6) de l'écoulement. Les résultats présentés correspondent à un instant où l'obstacle n'est pas entièrement recouvert par la boue. Au cours des calculs de nombreux problèmes sont apparus. Le calibrage tridimensionnel obtenu а montré d'importantes aberrations optiques non corrigées dans le modèle pour l'instant. Celles-ci tendent en s'amplifier au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre de l'image. La recherche des différentes hauteurs de la surface libre a été réalisée dans un cas et on retrouve grossièrement l'enveloppe de la boue sur le plan incliné.





Le résultat présenté concerne la méthode de projection de franges à l'instant où le fluide a complètement recouvert l'obstacle. Cette technique présente de meilleurs résultats compte tenu du fait que son développement est plus ancien. Les trous, que nous pouvons observer sur la surface, sont dus aux zones d'ombre masquant les franges. Mis à part cet inconvénient cette technique de mesure conduit à des résultats précis et semble être adaptée au suivi temporel de l'évolution de surfaces libres.

5. Conclusion

Au cours de cette étude nous présentons deux techniques différentes de mesure de surfaces libres appliquées au écoulement sur plan incliné. Les résultats obtenus sont quantitativement cohérents avec les observations directes. Néanmoins des adaptations doivent être apportées à la technique de stéréo corrélation, l'accent doit être mis sur la calibration et le réglage des caméras avant le début des essais. Par ailleurs, une procédure d'automatisation de correction est en cours de réalisation permettant d'accéder aux résultats plus rapidement. Pour la méthode de projection de Moiré, la phase de calibrage est au point et ne nécessite pas de corrections majeures pour le cas présenté ici. Les efforts à fournir pour l'amélioration du programme de reconstruction sont minimes et la technique est d'ores et déjà applicable à des problèmes concrets.

[1] Chanson, H. Unsteady air-water flow measurements in sudden open channel flows. *Exp. Fluids*, 37 (6), 899-909 (2004).

[2] Adam, J. Urai, J.L. Wieneke, B. Oncken, O. Pfeiffer, K. Kukowski, N. Lohrmann, J. Hoth, S. van der Zee, W. Schmatz, J. Shera localisation and strain distribution during tectonic faulting-new insights from granular-flow experiments and high-resolution optical image correlation techniques, *J. Struc. Geol.*, 27(2), 283-301 (2005).

[3] David, L. Dupré, J.C. Valle, V. Robin, E. Koudeir, M. Brochard, J. Jarny, S. Calluaud, D. Comparison of three techniques to localize 3D surfaces and to measure their displacements. 6th International Symposium on Particle Image Velocimetry, Pasadena, California (2005).

[4] Prasad, A.K. Stereoscopic particle image velocimetry. *Exp. Fluids*, 29 (2), 103-116 (2000).

[5] Wieneke, B. Stereo-PIV using self-calibration on particle images, *Exp. Fluids*, 39 (2), 267-280 (2005).

[6] Fournel, T. Lavest, J.M. Coudert, S. Collange, F. Self calibration of PIV video camera in Scheimpflug condition. In: Stanislas M, Westerweel J, Kompenhans J (eds) Particle image

velocimetry: recent improvements. Proceedings of the EUROPIV2 workshop, Zaragoza, Spain (2003). Springer, Berlin Heidelberg New York, 391–405.

[7] Tsubaki, R. Fujita, I. Stereoscopic measurement of a fluctuating free surface with discontinuities. *Mes. Sci. Tech.*, 16 (10), 1894-1903 (2005).

[8] Ng, W.B Zhang, Y. Stereoscopic imaging and reconstruction of the 3D geometry of flame surfaces. *Exp. Fluids*, 34 (4), 484-493 (2003).

[9] Chen, L.L. Lia, C.C. Calibration of 3D surface profilometry using digital fringe projection. *Mes. Sci. Tech.*, 16, 1554-1566 (2005).

[10] Brèque, C. Dupré, J.C. Brémand, F. Calibration of a system of projection Moiré for relief measuring; biomechanical application. *Opt. Lasers Eng.*, 41 (2), 241-260 (2004).

[11] Dupré, J.C. Brémand, F. Doumanlin, P. Hesser, F. Valle, V. Mesure de relief sur panneau peint, Au cœur de la Joconde. *Collection livres d'art, Edts. Gallimard*, (2006).

[12] Robin, E. Valle, V. Phase demodulation method from a single fringe pattern based on correlation technic. *App. Opt.*, 43 (22), 4355-4361 (2004).

[13] Robin, E. Valle, V. Brémand, F. Phase demodulation method from a single fringe pattern based on correlation with a polynomial form. *App. Opt.*, 44 (34), 7261-7269 (2005).

Vieillissement d'émulsions gels non ioniques.

Julien Mougel¹, Christophe Baravian¹, Oscar Alvarez² et <u>François Caton¹</u>

Laboratoire d'Energetique et de mecanique theorique et appliquee CNRS UMR 7563.
 2 av de la foret de haye, BP 160 54504 Vandoeuvre Cedex - France
 2 GEMICO CNRS EA 1743, 1 rue grandville BP 451, 54001, Nancy cedex - France

Résumé :

Nous étudions le vieillissement d'émulsions-gels de gouttelettes d'eau dans de l'huile utilisant un surfactant non-ionique. Une technique de transport incohérent de lumière couplée à un rhéomètre permet la mesure simultanée de la taille moyenne des gouttes et du module élastique G' en fonction du temps. Dans la gamme de fractions volumiques étudiées (de 71 à 95%), nous montrons que le modèle heuristique proposé par Princen et Kiss ne s'applique pas. Nous proposons une analyse dimensionnelle pour les émulsions gels constituées à l'aide d'un surfactant non ionique permettant de décrire nos données expérimentales. Nous montrons aussi qu'au cours du temps, le volume des gouttes évolue linéairement avec le temps et que la vitesse du mécanisme de coalescence dépend fortement de la conformation topologique des gouttes..

Mots-clé : Emulsions gels, surfactants non-ioniques, vieillissement, coalescence, élasticité.

1. Introduction

Lorsque des émulsions sont concentrées au delà de la fraction de packing (« émulsions gels »), les gouttelettes sont déformées et séparées par des films minces de phase continue. Le vieillissement de ces émulsions correspond à la rupture ou la disparition de ces films, mettant en jeu des mécanismes complexes (see e.g. Bibette et al. [1], Aronson et al. [2], Langevin [3]) tels que les fluctuations d'épaisseur de film d'origine thermique ou les fluctuations de concentration en surfactant.

Ces émulsions gels possèdent des propriétés viscoélastiques qui dépendent à la fois de la taille des gouttes ainsi que de la fraction volumique. Pour les émulsions stabilisées par des surfactants ioniques, donc dominées par la répulsion électrostatique, le module élastique suit généralement le modèle heuristique de Princen et Kiss (e.g. Princen and Kiss [4], Ravey et al. [5], Taylor [6]) ou légèrement modifié (Mason [7], Bressy et al. [8]). A notre connaissance seul Pal [9] a testé cette loi (avec un succès mitigé) sur des émulsions stabilisées par des surfactants non-ioniques.

Ces systèmes sont non seulement difficiles à modéliser mais peu simples à étudier expérimentalement du fait de leur opacité à la lumière visible (ce qui rend impossible la microscopie ou la SALS) et de l'instabilité de ces systèmes à la dilution. Par contre, les techniques de dispersion multiple cohérentes (DLS, DWS [10]) ou incohérentes (SLT, Baravian [11]) sont particulièrement bien adaptées à ces études.

Nous nous intéressons à une emulsion-gel non ionique différente de celle de Pal [9]. Pour un ensemble de fractions volumiques (74-96%) nous suivons l'évolution

temporelle du rayon des gouttes ainsi que du module élastique de cisaillement. Nous présentons brièvement le système expérimental et les méthodes de mesure, puis les résultats obtenus concernant le mécanisme de coalescence. Enfin, nous proposons une nouvelle corrélation entre la taille moyenne des gouttes et la fraction volumique valable pour les émulsions non ioniques.

2. Systèmes et méthodes expérimentales.

La phase aqueuse est composée d'eau déionisée et milli-Q filtrée grâce à un appareil Millipore. L'huile est du Dodécane (Labosi 99% Purum) et le surfactant (dispersé dans l'huile) est du monoléate de sorbitan (Span 80, HLB=4.3, Aldrich). La fractions massique en phase aqueuse est comprise entre 74 to 96%, avec un rapport massique surfactant/huile constant (0.81) pour maintenir une tension superficielle constante (g = 2.8 mN/m pour tous les échantillons). La concentration en surfactant est supérieure à la concentration micellaire critique. Les concentrations en phase dispersée aqueuse utilisées sont: 71, 73, 75, 78, 85, 90, 92, 93.5, les émulsions étant préparées par incorporation progressive sous agitation de la phase aqueuse.

Le système de mesure de la taille des gouttes est le système SLT (Steady Light Transport Baravian et al. [11,12]) couplé à un rhéomètre AR1000 (TA instruments). Chaque expérience démarre deux heures après la fin de la préparation et dure 64 heures. Les tests rhéométriques consistent à appliquer des oscillations de 1Pa à une fréquence de 1Hz, fréquence beaucoup plus faible que le taux de coalescence des gouttes. G' décroit dans le temps et augmente avec la fraction volumique. Nous suivons dans le temps deux propriétés des émulsions : le module élastique et la taille moyenne des

gouttes. Deux tests ont été effectué à 95%, montrant une excellente reproductibilité.

3. Résultats

3.1 Coalescence.

Les résultats obtenu avec le SLT sont présentés Fig. 1a. Tout d'abord, nous observons que la taille moyenne des gouttes augmente au cours du temps. Pour vérifier que cette évolution est significative, nous avons préparé un émulsion à 95% stabilisée par addition de NaCl (2.5% en masse de la phase aqueuse). Pour cette émulsion, nous vérifions qu'il n'y a pas d'évolution notable en taille. Nous avons également vérifié que le rayon initial R0 obtenu en fin de préparation n'influe pas la cinétique.

Pour tous les échantillons (de 0.71 à 0.95), on observe que le rayon moyen suit une loi classique en $t^{1/3}$: (R-R0)3=w(t-t0), où w est le taux de coalescence, R0 et t0 correspondant au premier point de mesure. Un ajustement par moindre carrés de cette loi aux données expérimentales permet de déterminer w pour chaque échantillon. Ce taux de coalescence est connu pour être très dépendant de la HLB (Aronson and Petko [2]). On voit sur la figure 1b que les variations de w avec la fraction volumique montrer deux inflexions. La première, au voisinage de 0.75, correspond à la fraction d'empilement compacte au delà de laquelle les gouttes commence à être déformées. La seconde inflexion, au voisinage de 0.9 correspond à une conformation de films minces entre les gouttes.

3.2 Elasticité

La figure 2 présente la dépendance du module élastique (G') avec la taille moyenne des gouttes R, pour différentes fractions volumiques. Cette figure est obtenue à partir de la figure 1 et des mesures rhéométriques simultanées en fonction du temps. Il est clair que la loi classique de Princen et Kiss ne s'applique pas à nos données expérimentales puisque G' ne varie pas comme 1/R. G' semble plutôt corrélé à $1/R^2$, particulièrement pour les fractions volumiques supérieures à 75%, ce qui correspond au régime intermédiaire de la figure1.b. D'autre part, on observe une divergence de G'R² lorsque f approche 1 (figure 2b). Cette divergence n'est pas compatible non plus avec le modèle de Princen et Kiss [3].

D'un point de vue très général, on sait que l'élasticité des dispersions concentrées est reliée au potentiel d'interaction (e.g. Quemada et Berli [12]). Mais on sait également que pour les émulsions concentrées au delà de la fraction de packing, l'élasticité est corrélée à l'énergie de surface des gouttes déformées (Princen et Kiss [3]). Le lien entre ces deux faits est que l'élasticité locale doit être transmise à l'ensemble de l'échantillon à travers le potentiel d'interaction entre les gouttes (répulsion

électrostatique dans le cas de Princen et Kiss). Nous proposons une analyse dimensionnelle basée sur nos observations expérimentales.

La dépendance de l'élasticité avec la fraction volumique doit répondre aux contraintes suivantes : Une divergence vers 1 comme observé et une élasticité nulle à fraction volumique faible. Nous choisissons la forme fonctionnelle f/(1-f) répondant à ces deux critères.

D'autre part, la dépendance en $1/R^2$ impose par analyse dimensionnelle :

$G'=AgDf/[R^2(1-f)]$

où A est une constante, D une longueur à déterminer, g la tension superficielle, f la fraction volumique et R le rayon des gouttes. En considérant que D est la taille typique d'une micelle de surfactant, on obtient A=23 (D=30 nm, Dukhin and Goetz [13]). En utilisant la même valeur de A et la taille des micelles des expériences de Pahl (D = 6 nm Molina-Bolidar et al. [14]), les données de Pahl se superposent avec les nôtres, même si le surfactant utilisé est différent (Triton X-100, HLB=13.5, g =0.77 mN/m) dans une émulsion de gouttelettes d'huile dans l'eau..

4. Conclusions

Nous avons mesuré simultanément, pour diverses fractions volumique, l'évolution temporelle de la taille des gouttes et de l'élasticité (G') d'une émulsion-gel lors de son vieillissement grâce à une cellule SLT montée sur un rhéomètre.

Nous observons une loi de type coalescence pour la taille des gouttes ($R \sim t1/3$) pour tous les échantillons étudiés. La relation expérimentale obtenue entre G', R et la fraction volumique f est différente de celle de Princen and Kiss (1986). Ceci est probablement dû au caractère non ionique du surfactant (Span80) utilisé dans la préparation des échantillons. Un modèle basé sur l'analyse dimensionnelle du problème est proposé, modèle qui permet de décrire les données de Pal (1999) qui présentaient un accord peu convaincant avec la loi de Princen et Kiss. Des études supplémentaires utilisant d'autres surfactant non ioniques sont nécessaires pour vérifier si le comportement observé est un cas particulier ou est général pour les émulsions gels non ioniques.

References

[1] Bibette J, Leal-Calderon F and Poulin P. Emulsions: basic principles. Rep Prog Phys, 62: 969-1033, 1999

[2] Aronson MP and Petko MF. Highly concentrated water-in-oil emulsions: influence of electrolyte on their properties and stability. J Colloid Interface Sci, 159: 134-149, 1993 [3] Langevin D. La coalescence. Bulletin de la SFP, 115: 9-13, 1998

[4] Princen HM and AD Kiss. Rheology of foams and highly concentrated emulsions. J Colloid Interface Sci, 112: 427-437, 1986

[5] Ravey JC, Stébé MJ and Sauvage S. Water in fluorocarbon gel emulsion: structure and rheology. Colloids Surfaces, 14: 237-257, 1998

[6] Taylor P. The effect of an anionic surfactant on the rheology and stability of high volume fraction O/W emulsion stabilized by PVA. Colloid Polym Sci, 274: 1061-1071, 1996

[7] Mason TG. New fundamental concepts in emulsion rheology. Current Opinion in Colloid Interface Sci, 4: 231-238, 1999

[8] Bressy L, Hébraud P, Schmitt V and Bibette J. Rheology of emulsions stabilized by solid interfaces. Langmuir, 19: 598-604, 2003

[9] Pal R. Yield stress and viscoelastic porperties of high internal phase ratio emulsions. Colloid Polym Sci, 277: 583-588, 1999

[10] Brown W. Dynamic Light Scattering: the method and some applications. Claredon Press (Oxford), 1993 [11] Baravian C, Caton F, Dillet J and Mougel J. Steady light transport under flow: characterization of evolving dense random media. Phys Rev E, 71(066603), 2005

[12] Baravian C, Caton F and Dillet J. Steady light diffusion application to rheology: a new tool for the characterization of concentrated suspensions. Rheol Acta, 43: 427-432, 2004

[13] Quemada D and C Berli. Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling. Advances in Colloid Interface Sci, 98: 51-85, 2002

[14] Dukhin AS and PJ Goetz. Ionic properties of so called non-ionic surfactants in non-polar liquids. http://www.dispersion.com/pages/newsletter/ articles/Newsletter15a, 2004. Web site visited on nov. 2005

[15 Molina-Bolivar JA, Aguiar J and Carnero Ruiz C. Growth and hydratation of Triton X-100 micelles in monovalent alkali salts: a light scattering study. J Phys Chem B, 106: 870-877, 2002



Figure 1 : Evolution temporelle de la taille des gouttes. a) Evolution du rayon en t1/3 b) taux de coalescence en fonction de la fraction volumique.



Figure 2. a) G' vs R en échelle log. Le modèle de Princen ne s'applique pas (pente -1). b) G'R2 vs fraction volumique. Les cercles sont les points expérimentaux de l'étude présente, les carrés sont les données de Pahl. Les lignes discontinues représentent le modèle de Princen., et la ligne continue le modèle ci dessous.

Simulation numérique de la transition liquide-solide d'un fluide thixotrope à seuil d'écoulement dans l'entrefer d'un viscosimètre rotatif à disques parallèles

C. Philippe, S. Jarny et P. Monnet

Laboratoire d'Etudes Aérodynamiques (UMR 6609) Boulevard Marie et Pierre Curie, Téléport 2, BP 30179, 86962 Futuroscope, Chasseneuil Cedex

Résumé : Le comportement rhéologique d'une suspension thixotrope de laponite est modélisé par une loi de viscosité de type Herschel-Bulkley à seuil d'écoulement variable en fonction de son état de structuration. On simule, avec ce modèle, l'écoulement établi dans l'entrefer d'un viscosimètre rotatif à disques parallèles. Il apparaît nettement qu'à très faible vitesse de rotation, l'hétérogénéité de l'état structurel de la suspension dans l'entrefer induit une non linéarité du champ de vitesse. On montre que cela peut conduire à une exploitation erronée des mesures du couple de torsion lors des essais de caractérisation à bas gradients de vitesse.

Mots-clé : Laponite, thixotropie, seuil d'écoulement, rhéogramme

1. Introduction

De nombreux matériaux déformables, industriels ou naturels, tels que les boues, les peintures, ..., peuvent passer, progressivement et de façon réversible, d'un état de gel élastique au repos à un état plus ou moins liquide selon l'importance du cisaillement auquel on les soumet. Cette propriété appelée thixotropie, est liée à la possibilité d'évolution de la microstructure du matériau (ensemble de particules floculées, alignements de fibres, distribution spatiale favorable de particules ou de gouttes, enchevêtrement d'associations moléculaires). Les causes de cette évolution résultent de la compétition entre la destructuration due aux contraintes visqueuses et la restructuration sous l'action des forces d'attraction intermoléculaires entre les éléments dispersés de la microstructure dont le regroupement est favorisé par les collisions induites par l'écoulement et par le mouvement brownien. Le comportement rhéologique des milieux thixotropes dépend à chaque instant de l'état de la microstructure et peut donc évoluer dans le temps. Compte tenu de la diversité et de la complexité des phénomènes physiques mis en jeu à l'échelle de la microstructure, les lois rhéologiques qui prennent en compte la thixotropie, sont des modèles macroscopiques empiriques [1].

En utilisant un modèle rhéologique thixotrope de ce type on présente ici une simulation numérique de l'écoulement établi d'une suspension de laponite dans l'entrefer d'un viscosimètre rotatif à disques parallèles. L'étude montre en particulier que l'exploitation des mesures du couple de torsion à très faibles taux de cisaillement apparent peut conduire à des erreurs lors des essais de caractérisation.

2. Modélisation d'un comportement thixotrope

2.1 Description de l'état structurel du matériau

Les modèles de thixotropie les plus couramment rencontrés dans la littérature utilisent le concept de paramètre structurel [2], [3], [4].

L'état de la microstructure est décrit par une variable intensive locale λ qui mesure à chaque instant son degré de cohésion et dont la valeur peut évoluer continûment entre 0 (état fluide, complètement destructuré) et 1 (état gélifié, complètement structuré).

L'évolution spatio-temporelle de λ est gérée par une loi de transport de type convectif, de forme générale :

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} + \left(\vec{\nabla}\lambda\right).\vec{U} = S_s\left(\lambda\right) - S_d\left(\lambda\right) \tag{1}$$

où $S_s(\lambda)$ et $S_d(\lambda)$ sont des termes sources antagonistes, représentant respectivement les taux de création et de disparition des liaisons structurantes.

Ces fonctions de λ , respectivement décroissantes et croissantes, sont souvent définies dans la littérature par des expressions de la forme :

$$S_{s}(\lambda) = \frac{(1-\lambda)^{\alpha}}{t_{s}} \quad \text{et} \quad S_{d}(\lambda) = \frac{\lambda^{\beta}}{t_{d}}$$
(2)

 α , β et t_s , t_d représentent respectivement les ordres et les temps caractéristiques de chaque cinétique.

On considère ici que t_s est constant et que t_d décroît avec la vitesse de cisaillement selon la loi $t_d = t_{d0}\dot{\gamma}^{-m}$

2.2 Loi de comportement rhéologique

Le modèle rhéologique choisi est celui d'un fluide visqueux à seuil critique de contrainte τ_c , dont la loi de comportement est définie, selon le critère de Von Mises, sous la forme tensorielle générale :

$$\overline{\overline{T}} = 2\eta \overline{\overline{D}} \quad \text{si} \quad (-T_{II})^{1/2} > \tau_c$$

$$\overline{\overline{T}} = \overline{\overline{0}} \qquad \text{si} \quad (-T_{II})^{1/2} < \tau_c \qquad (3)$$

La loi de viscosité apparente est du type Herschel-Bulkley à seuil critique variable :

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} + \frac{\tau_c(\lambda)}{\dot{\gamma}} \qquad \text{avec} \qquad \dot{\gamma} = \left(-4D_{II}\right)^{1/2} \tag{4}$$

La thixotropie est prise en compte sous la forme d'une relation de proportionnalité entre la contrainte seuil et le paramètre de structure : $\tau_c(\lambda) = \tau_{c0}\lambda$

2.3 Valeurs des coefficients caractéristiques

Le fluide considéré dans la simulation est une suspension argileuse de laponite à 2,7 %, de masse volumique $\rho = 1,013.10^3 \ kg.m^{-3}$. Sa caractérisation à 20°C, sur la base du modèle rhéologique ci-dessus, en se limitant à des cinétiques d'ordre 1, a donné les résultats suivants :

$$t_{d0} = 10^3 SI$$
 $m = 0,28$ $t_r = 4.10^3 s$
 $K = 10,1 SI$ $n = 0,18$ $\tau_{c0} = 34,1 Pa$ (5)

3. Adimensionnement des équations

Les longueurs et vitesses dans l'écoulement sont rapportées à R et $R\omega_0$, R et ω_0 désignant le rayon et la vitesse angulaire caractéristique du disque en rotation.

On définit aussi un temps $t_0 = \omega_0^{-1}$, une contrainte $\tau_0 = \rho R^2 \omega_0^2$ et une viscosité $\eta_0 = \rho R^2 \omega_0$ de référence. Les équations du problème prennent alors les formes adimensionnelles suivantes :

• Equations de Navier-Stokes :

$$\nabla \cdot \vec{U}^* = 0 \tag{6}$$

$$\frac{\partial \vec{U}^*}{\partial t^*} + \left(\nabla \vec{U}^*\right) \cdot \vec{U}^* = -\vec{\nabla} p_m^* + \nabla \cdot \left[\eta^* \left(\nabla \vec{U}^* + {}^t \nabla \vec{U}^*\right)\right]$$
(7)

• Equation de transport du paramètre structurel :

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t^*} + \left(\vec{\nabla}\lambda\right) \cdot \vec{U}^* = a(1-\lambda) - b\lambda \dot{\gamma}^{*m}$$
(8)

avec $a = t_r^{-1} \omega_0^{-1}$ et $b = t_d^{-1} \omega_0^{m-1}$

• Loi de viscosité :

$$\eta^* = \frac{1}{\text{Re}} \left(\dot{\gamma}^* + \varepsilon \right)^{n-1} + \frac{Bm\lambda}{\dot{\gamma}^* + \varepsilon}$$
(9)

avec
$$\operatorname{Re} = \frac{\rho R^2}{K \omega_0^{n-2}}$$
 : nombre de Reynolds
 $Bm = \frac{\tau_0}{\rho R^2 \omega_0^2}$: nombre de Bingham

L'introduction d'un paramètre de perturbation ε ($\varepsilon \Box 1$) dans l'équation (9) permet d'attribuer à la viscosité une valeur très élevée mais néanmoins finie lorsque $\dot{\gamma}^* = 0$ (Fig.1).



Fig. 1 – Rhéogrammes adimensionnels pour différentes valeurs de ε et courbe limite ($\varepsilon = 0$)

Cette modification mineure de la loi rhéologique permet de s'affranchir de la condition de seuil d'écoulement, sujette parfois à polémique et toujours très difficile à prendre en compte en modélisation numérique, dans la mesure où l'on ignore à priori la position des frontières entre les régions de cisaillement et de non-cisaillement.

4. Définition du problème. Méthode de calcul

Le fluide thixotrope est contenu dans l'entrefer d'épaisseur h, compris entre le disque en rotation uniforme ($\omega = \omega_0$) et le plan inférieur fixe (Fig.2).



Fig. 2 - L'entrefer du viscosimètre (coupe méridienne)

La modélisation numérique est effectuée avec le code de calcul industriel en volume finis Star-CD. Le domaine de calcul est limité à une mince tranche d'entrefer d'angle 6°. Le maillage structuré comporte 12450 cellules.

Les équations stationnaires sont discrétisées à l'ordre 2 et résolues selon l'algorithme SIMPLE

5. Résultats

Les dimensions de l'entrefer sont R = 20 mm et h = 1 mm.

5.1 Champ de vitesse

L'examen comparatif des profils de vitesse dans l'entrefer (Fig.3) pour les vitesses de rotation $\omega = 1 tr/min$ et $\omega = 10 trs/min$ fait apparaître une différence essentielle. Dans le premier cas, la laponite n'est cisaillée que dans la partie haute de l'entrefer en contact avec le disque tournant. Dans la partie basse elle reste collée au disque fixe à l'état de gel ($\lambda \approx 1$).

Dans le second cas, la zone de cisaillement s'étend à tout l'entrefer. La forte destructuration de la laponite ($\lambda \approx 0$) abaisse considérablement son seuil d'écoulement, induisant ainsi un comportement de type ostwaldien. Les profils de vitesse à r constant sont quasi-linéaires.

Avec les mêmes données, il apparaît qu'au delà de $\omega = 100 trs / min$ les profils de vitesse adimensionnels calculés suivent parfaitement la loi linéaire théorique

$$u_{\theta}^{*} = (R/h)r^{*}z^{*} \tag{10}$$



Fig. 3 – Variation de la vitesse tangentielle en fonction de la distance au disque fixe, pour différentes distances radiales et pour des vitesses de rotation $\omega = 1$ tr/min et $\omega = 10$ trs/min

La figure 4 montre que la zone de gel dans l'entrefer a approximativement la forme d'un cône de révolution de hauteur h avec un rayon qui décroît à mesure que la rotation du disque s'accélère.



Fig. 4 – Coupe méridienne du cône gélifié

5.2 Couple de torsion sur le disque

Le calcul numérique de la répartition de la contrainte de cisaillement $\tau_{\theta_z}(r)$ sur le disque permet d'accéder par intégration au couple de torsion *C*.

L'algorithme de calcul a d'abord été validé pour une valeur nulle de la contrainte seuil, c'est-à-dire dans le cas d'une loi de comportement d'Ostwald. Sous l'hypothèse que le champ de vitesse est linéaire dans l'entrefer, le couple de torsion peut être alors exprimé sous la forme

$$C = \frac{2\pi}{n+3} R^3 K \dot{\gamma}_a^n \tag{11}$$

où $\dot{\gamma}_a = \omega R/h$ représente la vitesse de cisaillement apparente maximale.

On constate (Fig.5) que les valeurs de C calculées numériquement sont bien positionnées en coordonnées logarithmiques sur la droite théorique de pente n.



Fig. 5 – Valeurs du couple calculées numériquement en fonction de la vitesse de cisaillement apparente maximale dans le cas d'un fluide d'Ostwald

Dans le cas de la laponite, le calcul numérique du couple correspondant à différentes valeurs de $\dot{\gamma}_a$ donne les résultats présentés sur la figure 6.



Fig. 6 – Valeurs du couple calculées numériquement en fonction de la vitesse de cisaillement apparente maximale dans le cas de la laponite

5.3 Application : calcul du rhéogramme $\tau(\dot{\gamma})$

En géométrie disques parallèles, l'exploitation de la courbe expérimentale $C(\dot{\gamma}_a)$ permet en principe d'établir de manière rigoureuse le rhéogramme $\tau(\dot{\gamma})$ caractéristique du comportement du matériau en cisaillement. La valeur de la contrainte $\tau(\dot{\gamma}_a)$ peut être en effet calculée au moyen de la relation

$$\tau(\dot{\gamma}_{a}) = \frac{2C}{\pi R^{3}} \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\partial \ln C}{\partial \ln \dot{\gamma}_{a}} \right]$$
(12)

Le terme entre crochets représente le facteur correctif non newtonien.

Nous avons ainsi calculé $\tau(\dot{\gamma}_a)$ à partir des profils numériques $C(\dot{\gamma}_a)$, pour les deux modèles rhéologiques examinés et comparé ces valeurs avec celles directement données par la loi de comportement (Fig.7).





Fig. 7 – Comparaison entre les rhéogrammes issus de l'exploitation de la courbe $C(\dot{\gamma}_a)$ et les rhéogrammes caractéristiques du modèle rhéologique

Les résultats sont concordants dans le cas du modèle d'Ostwald, sur toute la plage de cisaillement explorée. Par contre, concernant la laponite, il apparaît des écarts très significatifs à faibles taux de cisaillement, imputables à la non-linéarité du champ de vitesse dans les régions de l'entrefer où la destructuration du matériau est incomplète

6. Conclusion

Les essais de caractérisation en viscosimétrie sont basés sur l'hypothèse forte que l'écoulement est contrôlable dans l'entrefer (champ de vitesse linéaire ou uniforme selon les géométries utilisées). Nos calculs montrent que l'on peut obtenir des rhéogrammes erronés dans le cas des fluides thixotropes à seuil si cette condition n'est pas respectée c'est-à-dire lorsque l'on opère sur des plages de vitesses de cisaillement trop basses.

Références

[1] H.A. Barnes. *Thixotropy-a review*. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 70, pp. 1-33, 1997.

[2] Z. Kemblowski, J. Petera, A generalised rheological model of thixotropic material. Rheological Acta, 19, pp. 529-538, 1980.

[3]P. Coussot, A.I. Leonov, J.-M. Piau. *Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix*, J. Non Newtonian Fluid Mech., 46, pp. 179-217, 1993

[4] P. Corvisier, R. Devienne, C. Nouar, M. Lebouché. *Ecoulement de fluides thixotropes dans une conduite présentant une singularité*, 14 ^{ème} C.F.M., *Toulouse*, 1999.

Application d'un modèle de viscosité à la coulée d'explosifs : Modélisation du temps de coulée.

J.P. Guillemin¹, A. Werckerle¹, L. Brunet¹, O. Bonnefoy² et G. Thomas²

(1) Giat-industries, Centre de Bourges, 7 route de Guerry, 18023 Bourges Cedex

(2) Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne, centre SPIN-LPMG-UMR CNRS 5148, 158 cours Fauriel, 42023 Saint Etienne Cedex 2

Résumé : La rhéologie des coulées d'explosifs est décrite par la dynamique des écoulements diphasiques de suspensions concentrées. Afin d'améliorer la manipulation de produits présentant par nature un risque vis-à-vis des agressions mécaniques et thermiques, des avancées issues des travaux de recherche menés depuis de nombreuses années dans le secteur du génie civil permettent de développer de nouveaux procédés pyrotechniques. L'objectif de ces travaux est de proposer un modèle prédictif des temps d'écoulement des suspensions concentrées en matériaux énergétiques dans une configuration similaire au procédé de mise en oeuvre développé en production. Les résultats expérimentaux sont comparés à trois modèles (Quémada, Krieger-Dougherty, Mooney) représentant la viscosité dynamique comme étant fonction de la fraction volumique solide ϕ , de l'empilement compact maximal ϕ_m et de la viscosité du fluide interstitiel μ_0 . Le modèle de De Larrard est utilisé pour le calcul de ϕ_m . Les hypothèses d'un fluide parfait et incompressible, pour le calcul du temps de coulée du fluide interstitiel μ_0 , aboutissent à la relation de Bernoulli et sont en accord avec l'expérience. Nous montrons que le modèle de Quémada conduit à des valeurs théoriques du temps de coulée de la suspension en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Mots-clés : suspensions concentrées, temps de coulée d'explosif, empilement compact maximal, fluide parfait, relation de Bernoulli, modèle de De Larrard.

1. Introduction

L'objectif de ces travaux est de proposer un modèle prédictif des temps d'écoulement des suspensions concentrées en matériaux énergétiques dans une configuration similaire au procédé de mise en oeuvre développé en production. Les résultats expérimentaux seront comparés à trois modèles (Quémada [1], Krieger-Dougherty [2], Mooney [3]) permettant d'estimer la viscosité dynamique μ d'une suspension en fonction de la fraction volumique de solide ϕ , la fraction volumique maximale théorique ϕ_m et la viscosité dynamique du fluide interstitiel μ_0 .

En d'autres termes, le modèle proposé traduit l'influence du désordre induit par la présence des espèces granulaires sur le temps de coulée d'un fluide parfait incompressible. L'étude porte sur l'influence d'une faible variation de formulation et de matières premières sur les temps de coulée. Pour cela, trois formulations d'explosifs sont établies pour un volume total de 5700 cm³.

2. Modélisation des temps de coulée

2.1 Relation entre viscosité dynamique μ et temps de coulée τ

Travaillant dans le domaine des suspensions concentrées, nous faisons l'hypothèse d'un

écoulement à petit nombre de Reynolds, le terme inertiel de l'équation de Navier-Stokes peut être négligé devant le terme visqueux. L'équation de conservation de la quantité de mouvement prend alors la forme simplifiée suivante :

$$\rho . \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\vec{\nabla}p + \mu . \Delta \vec{v} + \rho . \vec{g}$$
(1)

L'écoulement de la suspension se faisant sur des temps longs, nous pouvons considérer l'état comme quasi-stationnaire et écrire qu'à chaque instant ;

$$\mu \Delta \vec{v} = \vec{\nabla} (p - \rho.g.z) \tag{2}$$

Nous considérons deux fluides, de viscosité μ pour la suspension et μ_0 pour le fluide interstitiel. L'Eq. (2) implique que les vitesses d'écoulement des deux fluides sont en rapport inverse de leur viscosité. Il s'ensuit que, pour un volume donné, la durée d'écoulement est directement proportionnelle à la viscosité :

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\mu}{\mu_0} \tag{3}$$

Dans ce qui suit, nous allons successivement exprimer τ_0 puis calculer ϕ_m . Ces deux valeurs nous permettront de calculer la durée d'écoulement τ par chacun des trois modèles proposés Tab.1 puis de comparer ces valeurs aux données expérimentales.

Auteurs	Modèles de viscosité	Modèles proposés
Krieger-Dougherty [2]	$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2.5\phi_m}$	$\tau = \tau_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2.5\phi_m}$
Quémada [1]	$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}$	$\tau = \tau_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2}$
Mooney [3]	$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{2.5\phi}{1-\frac{\phi}{\phi_m}}\right)$	$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{2.5\phi}{1-\frac{\phi}{\phi_m}}\right)$

Tableau 1 : Modèles de viscosité et modèles des temps d'écoulement pour des suspensions concentrées

2.2 Calcul de τ_0 par le théorème de Bernoulli

Pour calculer le temps de coulée τ_0 du fluide interstitiel de viscosité μ_0 , nous assimilons ce dernier à un fluide parfait. Ceci nous permet d'utiliser le théorème de Bernoulli. Dans la configuration schématisée Fig.1, ce dernier s'écrit :



Figure 1 : représentation de la cuve

 $P_{1} = P_{oext} = \text{pression atmosphérique (Pa)}$ $P_{2} = P_{0ext} = \text{pression atmosphérique (Pa)}$ $d_{1} = \text{diamètre interne de la cuve (m)}$ $d_{2} = \text{diamètre de la buse (m)}$ $v_{1} = \text{vitesse du fluide en 1 (m.s⁻¹)}$ $v_{2} = \text{vitesse du fluide en 2 (m.s⁻¹)}$ $h = z_{1} - z_{2} = \text{hauteur de fluide (m)}$ V = volume du fluide (m³) g = accélération de la pesanteur (9,81 m.s⁻²)

$$\frac{\rho v_1^2}{2} + P_1 + \rho g z_1 = \frac{\rho v_2^2}{2} + P_2 + \rho g z_2 \tag{4}$$

Où ρ (kg.m⁻³) représente la masse volumique du fluide supposée constante.

Après intégration entre h_0 (hauteur initiale du fluide) et $h(\tau_0) = 0$ (temps τ_0 au bout duquel il n'y plus de fluide dans la cuve) nous obtenons l'Eq.5 :

$$\tau_{0} = \sqrt{\left(\frac{d_{1}}{d_{2}}\right)^{4} - 1} \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{g}\right)} \left[\sqrt{h_{0} + \frac{(P_{1} - P_{2})}{\rho g}} - \sqrt{\frac{(P_{1} - P_{2})}{\rho g}}\right]$$
(5)

Avec les dimensions de la cuve, Fig.1, $d_1=3.10^{-1}$ m, $d_2=3.10^{-2}$ m, $P_1=P_2=P_{atm}$ et $h=8,06.10^{-2}$ m, numériquement, nous trouvons $\tau_0=13$ s.

2.3 Calcul de ϕ_m par le modèle de De Larrard

Dans chacun des trois modèles présentés au paragraphe 2.1, Tab.1, le rapport μ/μ_0 dépend de la fraction volumique théorique maximale ϕ_m . Actuellement de nombreuses études visent à améliorer les prédictions de viscosité en affinant les méthodes de calcul de ϕ_m . La forte similitude entre un béton et un explosif mis en œuvre par coulée portant sur la grande étendue des échelles granulométriques, le nombre et la géométrie des constituants nous a conduit à retenir le modèle développé par De Larrard. Les paramètres de ce modèle sont la distribution en taille de grains et la compacité virtuelle (ou compacité résiduelle) de chaque classe prise isolément. A l'aide du logiciel René-LCPC [4], développé par T. Sedran et F. De Larrard, le calcul de ϕ_m va pouvoir s'effectuer en connaissant les données granulométriques de nos matériaux (compacité expérimentale, la densité réelle et la distribution granulométrique des espèces pulvérulentes solides). Pour plus de détails sur le modèle de De Larrard, le lecteur intéressé pourra se référer à son ouvrage [5].

3. Produits et protocole expérimental

3.1 Produits

Les produits utilisés sont référencés Tab.2.

Constituants	Nom	Masse vol. (g/cm ³)	T _{fusion} (°C)	Viscosité à 85°C (mPa.s)
TNT	2,4,6-trinitrotoluène	1,65	81	11,8
А	Additif	1	83	48,6
Al	Aluminium	2,7	660	
ONTA	3-nitro-1,2,4-triazol-5-one	1,92	279	

Tableau 2 : Produits utilisés

Quatre lots d'ONTA, notés ONTA 1, ONTA 2, ONTA 3, ONTA 4 et deux lots d'aluminium, notés Al 1, Al 2 sont utilisés. Ils diffèrent par la distribution en taille des grains.

La distribution de taille, en passant cumulé, est déterminée par tamisage sous vibration pour les ONTA (Fig.2) et au granulomètre laser (Malvern Mastersizer 2000) pour les lots d'aluminium (Fig.3). Pour des raisons de confidentialité, l'échelle des abscisses n'est pas précisée.



Figure 2 : Courbes de distribution en taille des lots d'ONTA



Figure 3 : Courbes de distribution en taille des lots d'aluminium

La distribution en taille des espèces granulaires fait ressortir des tailles moyennes de 350-400 μ m pour les lots d'ONTA et de 13 μ m pour les lots d'aluminium.

Les densités réelles ρ_r , déterminées par pycnométrie à hélium (Micromeritics), sont identiques à celles calculées à partir des structures cristallographiques. Cela signifie que les grains ne possèdent pas de porosité interne fermée.

La masse volumique apparente ρ_a est déterminée à l'aide d'un gravimètre de 25 mL. La compacité expérimentale *C* est donnée pour chaque espèce granulaire par :

С	$r = \frac{\rho_a}{\rho_r}$			(6)	,
	Lots	ρ _r (g/cm ³)	ρ_{a} (g/cm ³)	С	
	ONTA 1	1,92	0,99	0,52	
	ONTA 2	1,92	0,97	0,51	
	ONTA 3	1,92	0,75	0,39	
	ONTA 4	1,92	0,79	0,41	
	Al 1	2,7	1,1	0,41	
	Al 2	2,7	1,2	0,44	

Tableau 3 : Compacité expérimentale des espèces pulvérulentes

3.2 Protocole expérimental

La première étape consiste à porter les espèces fusibles (TNT et additifs) au dessus de leur température de fusion, à 85±2°C, dans un réacteur cylindrique agité. Ensuite, les espèces pulvérulentes non-fusibles sont introduites (Al et ONTA).

Après homogénéisation, le mélange est coulé gravitairement, à travers un orifice situé au fond du réacteur, dans un moule ou dans un corps d'obus. Il est ensuite refroidi de façon contrôlée. Pour chaque essai, le temps d'écoulement, d'un volume de 5700 cm³ de suspension, est mesuré par un chronomètre

4. Résultats et discussion

4.1 Résultats

Le Tab.4 donne la composition des neufs mélanges ainsi que les temps de coulée expérimentaux τ mesurés. La texture des pâtes énergétiques, pour les différents essais, est représentée Fig.4.

NºEccoi		Lot		Fraction volumique ϕ_i			T (a)
IN LSSai	Al	ONTA	TNT	Α	Al	ONTA	<i>t</i> (S)
1	1	2	0.33	0.13	0.09	0.45	72
2	1	1	0.33	0.13	0.09	0.45	168
3	1	3	0.33	0.13	0.09	0.45	720
4	1	3	0.33	0.13	0.09	0.45	1200
5	2	2	0.33	0.13	0.09	0.45	64
6	1	4	0.35	0.14	0.07	0.44	330
7	1	4	0.35	0.14	0.07	0.44	303
8	2	4	0.35	0.14	0.07	0.44	220
9	N/A	N/A	0.72	0.28	0	0	11

Tableau 4 : Formulation des explosifs



Figure 4 : Texture des formulations d'explosifs

A partir des caractéristiques granulaires (masse volumique réelle, compacité expérimentale, distribution en taille), les fractions volumiques maximales ϕ_m ainsi que le rapport $\frac{\phi}{\phi_m}$ de chaque formulation sont calculées. Les temps de coulée déterminés à l'aide des relations données Tab.1, sont

comparés aux valeurs expérimentales. Le Tab.5 et la Fig.5 illustrent la comparaison de ces résultats.

Formulation	ϕ_m	ϕ/ϕ_m	Quémada	τ (s) Krieger-Dougherty	Mooney	Exp
1	0,79	0,68	128	124	912	72
2	0,79	0,68	128	124	912	168
3	0,61	0,89	972	348	1645790	720
4	0,61	0,89	972	348	1645790	1200
5	0,79	0,68	121	121	815	64
6	0,63	0,81	353	174	10334	330
7	0,63	0,81	353	174	10334	303
8	0,63	0,81	353	174	10334	220
9	0	0	13	13	13	11

Tableau 5 : Temps de coulée théoriques et expérimentaux



Figure 5 : Comparaison des modèles avec les temps expérimentaux

4.2 Discussion

Les hypothèses faites sur les propriétés du fluide interstitiel se corrèlent assez bien à l'expérience. Le temps de coulée de 5700 cm³ de fluide interstitiel calculé est de 13 s et le temps expérimental (essai 9) de 11 s. L'hypothèse du fluide parfait peut donc être tolérée. De même, la relation (9) déduit d'un écoulement à petit nombre de Reynolds est en accord avec l'expérience. La perte d'énergie par effet visqueux reste négligeable et l'équation de Navier-Stokes peut se simplifier et mener à la relation de Bernoulli.

5. Conclusion

Pour des suspensions de compositions différentes, nous avons réalisé différentes expériences de coulée gravitaire et mesuré le temps nécessaire au passage d'un certain volume à travers un orifice.

Considérant que l'écoulement de la suspension se déroule dans des conditions où le terme inertiel est

négligeable par rapport au terme visqueux dans l'équation de Navier-Stokes, le temps d'écoulement de la suspension est montré être directement proportionnel à sa viscosité.

Par conséquent, le temps de coulée peut être calculé à partir de la viscosité de la suspension. Trois modèles, fréquemment utilisés dans le domaine des bétons, permettent de calculer cette viscosité en fonction de la viscosité dynamique du fluide interstitiel et du rapport ϕ/ϕ_m . La première est calculée par le théorème de Bernoulli en considérant que le fluide interstitiel est parfait et incompressible. L'évaluation de la fraction volumique maximale théorique ϕ_m est réalisée grâce au modèle de De Larrard.

La comparaison des valeurs théoriques et des valeurs mesurées expérimentalement montre que le modèle de Quémada reproduit correctement la réalité. Il s'ensuit que, dans la configuration étudiée, le temps de coulée peut s'estimer par la relation suivante :

$$\tau = \tau_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2}$$

où $\tau_0 = 13$ s.

6. Références

[1] Quemada, D., Rheology of concentrated dispersion systems and minimum energy dissipation. *Rheol. Act.*, 16, 82-94 (1977)

[2] Krieger, I.M., Dougherty, T.J., A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Trans. Soc. Rheol.*, 3, 137-152 (1959)

[3] Mooney, M. The viscosity of concentrated suspensions of spherical particles. J. Colloid Interface Sci, 6, 162 (1951)

[4] Sedran, T., De Larrard, F., *RENE-LCPC – un logiciel pour optimiser la granularité des matériaux de génie civil*. Note Technique, Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, N°194, Novembre-Décembre (1994)

[5] De Larrard, F. *Structures granulaires et formulation des bétons*. (LCPC, OA 34, 2000)

Simulation numérique directe d'un grain immergé

A. Hammouti¹, A. Lemaitre¹ et J.-C. Nave²

¹ Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil (UMR 113-LCPC-ENPC-CNRS) Institut Navier ; 2, allée Kepler ; 77420 Champs sur Marne. ² Department of Mechanical Engineering, <u>Massachusetts Institute of Technology</u>, 77 Massachusetts avenue Cambridge.

Cambridge.

Résumé : Afin de construire un algorithme de simulation numérique de suspensions, nous souhaitons pouvoir calculer précisément les interactions hydrodynamiques entre les particules au sein d'un fluide. Notre algorithme est inspiré de techniques numériques récentes en différence finie. Nous présentons ici une étude préliminaire visant à valider notre implémentation dans un cas simple - un cylindre dans un canal - à faible nombre de Reynolds. Les résultats de nos simulations sont comparés avec des expressions analytiques pour la force hydrodynamique sur le cylindre.

Mots-clé : Hydrodynamique, Régime de Stokes, Suspension granulaire, Analyse numérique

1. Introduction

Le développement de méthodes discrètes de simulation numérique a permis des progrès importants dans notre compréhension de la rhéologie des écoulements granulaires secs [1]. Ces méthodes numériques, cependant, ne s'étendent pas facilement au cas de pâtes granulaires ou de suspensions, pour lesquelles la phase granulaire discrète interagit à travers un fluide interstitiel. Les travaux les plus avancés en simulation numérique de suspensions [2], s'appuient sur une modélisation des couplages hydrodynamiques à partir de la solution du problème à deux corps. Ces approches restent d'implémentation délicate et posent des problèmes de convergence même en régime de Stokes [3]. Il semble, au fond, que les couplages hydrodynamiques entre les particules d'une suspension se prêtent mal à une décomposition en interaction de paires. A faible nombre de Reynolds, on sait en effet que le problème de Stokes est non local, et l'on s'attend à ce que l'interaction hydrodynamique soit difficilement séparable. Une modélisation physique du couplage grain-fluide au cœur d'une suspension ne pourra être un jour validée que par une analyse précise de l'écoulement de Navier-Stokes dans l'ensemble de la phase interstitielle.

Notre objectif est d'implémenter une simulation numérique directe (DNS) de l'écoulement fluide dans la phase interstitielle d'une suspension. Nous nous appuyons sur une méthode originale [4] en différences finies, que nous étendons à la résolution du couplage fluide/grains. Nous travaillons pour l'instant en deux dimensions et validons notre algorithme dans un cas simple - un grain unique fixe au centre d'un canal représenté figure 1. Plusieurs expressions analytiques connues nous permettent de valider notre méthode.



Fig.1. Géométrie du problème: translation d'un cylindre circulaire entre deux plans parallèles.

2. Méthode numérique

La simulation numérique directe se distingue des simulations numériques classiques par le fait qu'aucun modèle n'est utilisé pour décrire les phénomènes qui régissent la physique du problème (tels que la turbulence ou l'interaction fluide/particules). Cette méthode a l'avantage d'être précise à toutes les échelles de l'écoulement sur de longs intervalles de temps; ses inconvénients sont liés à la mémoire nécessaire et au temps de calcul. Ces contraintes qui étaient très restrictives il y a peu, le sont moins aujourd'hui grâce d'une part au développement de la vitesse de calcul et de la capacité de mémoire et d'autre part à l'évolution des méthodes numériques consacrées à l'étude des interfaces [4].

L'algorithme que nous avons élaboré, résout l'équation de Navier Stokes incompressible en deux dimensions. Pour modéliser des particules solides nous utilisons une technique d'extrapolation à partir de contours simples, et des techniques de transport d'interfaces de type GFM-LS [4]. Nous avons progressivement paramétré et évalué l'efficacité de ces différentes méthodes. L'écoulement est régi par les équations de Navier Stokes incompressible :

$$\rho\left(v_{t}+\vec{v}\cdot\vec{\nabla}\vec{v}\right)=-\vec{\nabla}p+\eta\,\Delta\vec{v}+\vec{f}_{v} \qquad (1)$$

$$\nabla \cdot v = 0 \tag{2}$$

On écrit ces équations sous leur forme dimensionnée avec η , la viscosité dynamique. Dans ces équations papparaît comme un multiplicateur de Lagrange associé à l'incompressibilité. Cette notion est à la base de la méthode de projection, qui consiste à discrétiser temporellement les équations de Navier Stokes sous la forme suivante :

$$\rho \frac{\left(v^* - v^n\right)}{\Delta t} = -\rho (v^n \cdot \nabla v^n) + \eta \Delta v^n + f_v$$
(3)

$$\rho \frac{\left(v^{n+1}-v^{n}\right)}{\Delta t} = -\rho (v^{n} \cdot \nabla v^{n}) - \nabla p^{n+1} + \eta \Delta v^{n} + f_{v} \quad (4)$$

$$\nabla \cdot v^{n+1} = 0 \tag{5}$$

La différence entre les équations (4) et (3) donne:

$$\rho \frac{\left(\boldsymbol{v}^{n+1} - \boldsymbol{v}^*\right)}{\Delta t} = \nabla p^{n+1} \tag{6}$$

En appliquant l'opérateur divergence à (6), et en utilisant l'incompressibilité, on obtient une équation de Poisson pour la pression:

$$\Delta p^{n+1} = \frac{\rho}{\Delta t} \nabla \cdot v^* \tag{7}$$

La discrétisation de cette combinaison d'équations aboutie à un système linéaire qui est résolu à chaque pas de temps en utilisant un gradient bi-gradient conjugué stabilisé avec préconditionneur ILU. La discrétisation spatiale se fait sur une grille MAC pour des raisons de stabilité de la méthode. Cette procédure reste classique.



Fig.2. Géométrie du problème et conditions aux limites.

De même, les conditions de non glissement aux deux parois rigides planes et les conditions de périodicité à l'entrée/sortie du canal sont traitées de façon classique. La nouveauté et la difficulté principale à laquelle nous sommes ici confrontés est l'implémentation des conditions au bord du grain (cf. Fig.2.). En effet, les champs qui nous intéressent, sont localisés sur les points d'un maillage régulier. Les points d'intersection entre l'interface du grain et les cellules MAC ne se trouvent pas sur ces points, et nous devons recourir à des méthodes d'extrapolation pour définir les conditions au bord du grain.

Nous utilisons ici un champ de level set pour localiser l'interface grain/fluide et pour fixer par extrapolation les conditions en vitesse sur le bord du grain. La fonction level set, ϕ , est gouvernée par :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \overline{v} \cdot \overline{\nabla} \phi = 0 \tag{8}$$

La fonction ϕ va nous servir dans un premier temps à donner la position sur la grille MAC de tous les points proches du grain pour lesquels la vitesse est parfaitement connue, dans un deuxième temps nous utiliserons ces points pour extrapoler les conditions sur le grain comme suit :



Fig.3. Conditions au bord du grain

Dans le cas représenté figure 3, une condition de bord s'écrit sous la forme du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \theta_h u_c + (1 - \theta_h) u_h = u_{grain} \\ \theta_v u_c + (1 - \theta_v) u_v = u_{grain} \end{cases}$$
(9)

avec $\theta_h = \phi_h / (\phi_c + \phi_h)$ et $\theta_v = \phi_v / (\phi_c + \phi_h)$. Ceci est généralisé pour toutes les configurations autour du grain.

Par ailleurs, nous souhaitons calculer la résultante des forces qu'exerce le fluide newtonien sur le grain:

$$F = \int_{grain} \Pi dS \tag{10}$$

Où

$$\Pi = \begin{pmatrix} -p + 2\eta \frac{\partial u}{\partial x} & \eta \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \\ \eta \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & -p + 2\eta \frac{\partial v}{\partial y} \end{pmatrix}$$
(11)

La conservation de la quantité de mouvement nous indique par ailleurs qu'en régime de Stokes, cette force peut être calculée en utilisant n'importe quel contour entourant le grain. Nous avons donc utilisé plusieurs contours simples pour tester différentes méthodes d'évaluation de l'intégrale (10).

3. Approche analytique

La validation de notre algorithme se base sur le calcul du coefficient de trainée en régime de Stokes. Si la résolution du problème de Stokes autour d'une sphère en milieu infini, en trois dimensions, est un résultat bien connu, ce calcul ne s'adapte pas à deux dimensions. Le problème à deux dimension est mal posé (paradoxe de Stokes), les conditions de vitesse au bord du grain et à l'infini étant incompatibles. Il n'y a donc pas de solution au problème de Stokes en milieu infini à deux dimensions.

A deux dimensions, nous sommes contraints d'étudier des situations telles que celle dépeinte figure 1. Il n'y a pas de solution exacte connue pour ce problème, mais la force exercée par le fluide sur le grain peut être obtenue par des méthodes asymptotiques. Une expression due à Faxen [5] est valable dans la limite où le diamètre du grain est faible par rapport à la largeur du canal. Elle est obtenue en résolvant l'équation biharmonique pour la fonction de courant. Le calcul part de l'équation de Stokes :

$$\eta \Delta \vec{v} = \overline{\nabla} p \tag{12}$$

où v est le champs de vitesse que l'on décompose en :

$$\vec{v} = u(x, y)\vec{e}_x + v(x, y)\vec{e}_y$$
 (13)

La fonction courant vérifie :

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y}$$
; $v = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$ (14)

et satisfait l'équation bi-harmonique:

$$\Delta^2 \psi = 0 \tag{15}$$

Les conditions de vitesse aux bords sont u = v = 0 sur les bords en $v = \pm l$, u = U = constante, v = 0 (sur le disque $x^2 + v^2 = a^2$) et $u = v \rightarrow 0$ (quand $|x| \rightarrow \infty$) Pour la fonction de courant, ces conditions donnent :

Sur les parois en
$$y = \pm l \quad \psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = 0$$
 (16)

Sur le cylindre
$$x^2 + y^2 = a^2$$
 $\psi = Uy$, $\frac{\partial \psi}{\partial x} = 0$ (17)

Quand
$$|x| \to \infty, \ \psi \to 0$$
 (18)

La solution du problème (15) est cherchée sous la forme de développement de série [6]. Nous aboutissons à une expression analytique pour la force de traînée qui ne dépend que de la variable k = a/l:

$$C(k) = \frac{F_x(k)}{\eta U}$$

= $\frac{4\pi}{A_0 - \ln(k) + A_2 k^2 + A_4 k^4 + A_6 k^6 + A_8 k^8}$ (19)

Où

$$A_0 = -0,9156892732, A_2 = 1.7243844,$$

 $A_4 = -1.730194, A_4 = 2,405644,$ et

 $A_8 = -4.59131.$



Fig.4. Comparaison entre nos résultats numériques et la formule de Faxen (19) suivant k

4. Résultats



Fig.5. Comparaison entre nos résultats numériques et la formule (20)

Nous avons implémenté l'écoulement plan dans un canal de dimensions variables (21) avec un grain fixe au centre (de rayon a= 0.8 mm) et nous calculons la force appliquée par le fluide interstitiel sur différents contours autour du grain (les différents contours donnent des résultats identiques). Nous avons vérifié que nous sommes bien en régime de Stokes car C(k) (le coefficient de traînée) est indépendant de Re

lorsque Re \ll 1. Nous représentons, sur la figure 4, le coefficient de trainée pour différentes valeurs de k, en comparant la formule de Faxen et nos résultats numériques.



Fig.6. Comparaison entre nos résultats numériques et la formule (21)

Le protocole de nos simulations numériques consistait à ne faire varier que k (cf. [7]) pour un nombre de Reynolds $\text{Re} = 1.5 \times 10^{-4}$. Nous fixons Nx et Ny de telle manière à garder un pas d'espace régulier $dx = dy = 2.0 \times 10^{-4}$, la condition de type CFL nous impose un pas de temps dt de l'ordre de 5.0×10^{-3} , la longueur du canal L = 3 mm et a = 0.8 mm. Nos résultats sont précis à 2% près pour $k \le 0.5$. Lorsque k tend vers 1, le cylindre devient très proche des parois, et la formule de Faxen n'est plus valable. Cependant, d'autres expressions analytiques nous permettent encore de tester notre algorithme. Les effets hydrodynamiques étant localisés dans une très petite surface entre le cylindre et la paroi, le coefficient de trainée est obtenue dans une approximation de lubrification. Le calcul proposé par Bungay et Brenner [8] donne :

$$C(\varepsilon) = 9\pi \sqrt{2}\varepsilon^{-5/2} + 24B\varepsilon^{-2} + 6\pi \sqrt{2}\varepsilon^{-3/2} + (24C + 12D)\varepsilon^{-1} + 2\pi \sqrt{2}\varepsilon^{-1/2} + \dots$$
 (20)

où $\varepsilon = (1-k)/k$ et où B, C et D sont des constantes d'intégration. Dans cette approximation, on connaît les différentes contributions au coefficient de traînée. La contribution de la pression est ainsi: $C_p(\varepsilon) = 9\pi\sqrt{2\varepsilon}^{-5/2} + 24B\varepsilon^{-2} + 24C\varepsilon^{-1} + ...,$ (21) tandis que la contribution des gradients de vitesse s'écrit:

$$C_{\nu}(\varepsilon) = 6\pi\sqrt{2}\varepsilon^{-3/2} + 12D\varepsilon^{-1} + 2\pi\sqrt{2}\varepsilon^{-1/2} + \dots$$
 (22)

Les figures 5, 6 et 7 montrent que lorsque $k \rightarrow 1$, nos résultats numériques reproduisent effectivement le comportement asymptotique prédit par les formules de lubrification (20-22).



Fig.7. Comparaison entre nos résultats numériques et la formule (22)

La simulation d'un écoulement pour $k \le 0.2$ dans une canal de taille 56×156 nous permet d'être précis à moins 1%. Avec cette précision, nous pouvons simuler 100 s de temps réel en 15 min de temps de calcul sur un processeur AMD-Opteron275 à 1.8Ghz. Nos résultats numériques semblent donc remarquablement précis pour une simulation relativement rapide. L'implémentation de plusieurs grains ne devrait pas être beaucoup plus coûteuse, et nous permettra d'aborder l'étude de suspensions semi-diluées.

[1] G. Lois, A. Lemaître, J. Carlson, Numerical test of constitutive laws for dense granular flows, Phys. Rev. E, 72, 051303 (2005); F. da Cruz, S. Emam, M. Prochnow, J.-N. Roux, and F. Chevoir, Rheophysics of dense granular materials: discrete simulations of plane shear flows, *Phys. Rev. E* 72, 021309 (2005).

[2] J. Brady, Stokesian dynamics, Ann. Rev. Fluid Mech. 20, 111–57 (1988)

[3] Melrose, J.R., Ball, R.C., The pathological behaviour of sheared hard spheres with hydrodynamic interactions, Europhys. Lett. **32**, 535 (1995).

[4] Nave, J.-C., thèse de doctorat, Direct Numerical Simulation for fluid films. MIT, Boston, E-U (2000). Liu, X-D., Fedkiw, R.P. et Kang, M., a boundary Condition capturing Method for Poisson's equation on Irregular Domains, Journal of Computational Physics (1998).

[5] Faxen, H., Forces exerted on a rigid cylinder in a viscous fluid between two parallel fixed planes. Proc. of a Royal Swedish Academy of Engineering Sciences 187,1 (1946)

[6] Happel, J., Brenner, H., Low Reynolds number hydrodynamics, Noordhoff Interational Publishing (1973).

[7] Ben Richou, A., Ambari, A., Lebey, M, Naciri, J.K., Drag force on a circular midway between two paralel plates at a very low Reynolds numbers. Part 2: moving uniformly (numerical and experimental), Chemical Engineering Science 60 (2005).

[8] Bungay, P.M., Brenner, H., The motion of a closely fitting sphere in a fluid-filled tube. International Journal of Multiphase Flow 1, 25 (1973)

Etude numérique de la convection mixte laminaire d'un fluide non-newtonien thermo-dependant dans une conduite annulaire horizontale excentrique

B. Benaouda-zouaoui ⁽¹⁾, <u>A. Horimek</u> ⁽²⁾, N. Ait Messaoudene ⁽²⁾

(1) : Institut de l'Aéronautique, université de Saad Dahlab -Blida-,

(2) : Institut de Génie mécanique, université de Saad Dahlab –Blida-,

Route de Soumaa.BP270-09000 Blida, Algérie.

Résumé: La présente communication porte sur l'étude numérique de la convection mixte, pour un fluide pseudoplastique dans une conduite annulaire horizontale excentrique. Les cylindres intérieur et extérieur sont chauffés à des densités de flux de chaleur constantes. Nous nous intéressons à l'influence de la convection naturelle, du comportement rhéologique du fluide, de sa thermodépendance ainsi que l'excentricité sur la structure des champs dynamique et thermique. A l'entrée de la zone de chauffage, le régime dynamique est supposé établi et le profil de température uniforme. Les équations de conservation munies de leurs hypothèses sont résolues numériquement par une méthode aux différences finies. A partir de la section d'entrée se développe un écoulement secondaire azimutal causé par les effets des forces de poussée, cet écoulement secondaire crée une stratification du champ thermique dans une section droite de la conduite. Les effets de la diminution de la consistance avec la température (thermodépendance) proche des parois chaudes engendrent un mouvement radial des particules du fluide du centre de la conduite vers les parois. La présence d'une excentricité a un grand effet sur la répartition du champ dynamique principal ainsi que sur la stratification du champ thermique, deux cas de décalage traités montrent que les effets de l'excentricité peuvent intensifiés la stratification du champ thermique pour le cas d'un décalage vers le haut, alors que cette stratification commence à devenir faible à partir d'un degré d'excentricité critique pour le cas d'un décalage vers le bas.

Mots-clé: Convection mixte, excentricité, Pseudoplastique, thermodépendant.

1. Introduction:

Les échangeurs de chaleur à géométrie annulaire sont souvent utilisés dans les processus de thermisation dans les industries chimiques ou agroalimentaires. La connaissance de la répartition de la température dans le fluide traité à la sortie de l'échangeur est fondamentale. Elle dépend des paramètres géométriques de l'échangeur, des paramètres dynamiques de l'écoulement et du comportement rhéologique du fluide. Les fluides rencontrés dans les industries citées ci-dessus sont en générale non-newtoniens, à fort nombre de Prandtl, avec des propriétés rhéologiques qui varient fortement avec la température. En outre, dans certaines situations l'écart de température entre la paroi et le fluide est suffisamment important pour que les forces de poussée soient prises en considération. Ces forces génèrent un écoulement secondaire azimutal qui se superpose à l'écoulement principal et modifie la structure du champ thermique. L'écoulement secondaire se développe à partir de la section d'entrée.

Au voisinage de la section d'entrée, le transfert de chaleur est gouverné essentiellement par la convection forcée, loin de la section d'entrée la convection naturelle devient le mécanisme dominant. La montée des courants chauds et la descente des courants froids conduise à l'apparition d'une couche de fluide de température plus élevée et

de densité plus faible dans la partie supérieure de la conduite annulaire [1].

L'augmentation de l'excentricité, induit une accélération dans la partie large et une décélération dans la partie étroite. Cette augmentation amplifie de plus en plus la stratification du champ thermique entre le haut et le bas, chose non voulue par les industriels.

2. Formulation du problème et résolution :

Il s'agit de l'écoulement laminaire d'un fluide d'Ostwald ($\tau = K\dot{\gamma}^n$) dans une conduite annulaire horizontale excentrique où les deux cylindres sont chauffés à densité de flux constante. Les variations de la masse volumique et de la consistance avec la température *T* sont supposées être décrites par les relations suivantes :

 $\rho = \rho_e (1 - B(T - T_e))$ et $K = A.\exp(-bT)$, où B est le coefficient d'expansion volumique, ρ_e et T_e sont la masse volumique et la température évaluées à la section d'entrée. La chaleur spécifique C_p , la conductivité thermique λ et l'indice de structure n sont supposés constants. En outre, les hypothèses suivantes sont adoptées : (*i*) Le nombre de Péclet est suffisamment grand pour que la diffusion axiale puisse être négligée dans les équations du mouvement et de l'énergie; (*ii*) Le nombre de Brinkman est suffisamment faible pour

que la dissipation visqueuse soit négligeable; (*iii*) la variation de la masse volumique est prise en considération uniquement dans le terme de poussée (Hypothèse de Boussinesq). (iv)La pression est modélisée par : $P = P_m(z) + P'(\alpha, \beta)$

L'écoulement est supposé symétrique par rapport au plan vertical contentant les axes des cylindres. A l'entrée le régime dynamique est supposé établi et le profil de température uniforme $(T = T_e)$.

2.1 Equations gouvernant le problème :

Les problèmes de géométries annulaires excentriques sont souvent résolus en utilisant le système de coordonnées bipolaires (α, β, z) , ce système est relié au système de coordonnées cartésiennes par les relations suivantes :



Fig.1 Système des coordonnées bipolaires

Avec : $h^* = a/(ch\alpha^* - cos\beta^*)$, où *a* est la grandeur de repérage du pôle *p*[2]. R_1 et R_2 les rayons des cylindres intérieur et extérieur ; ε est l'excentricité adimensionnelle définit par : $\varepsilon = e/(R_2 - R_1)$, avec *e* la distance entre les centres des deux cylindres (Fig.1). Les équations gouvernant le problème s'écrivent après développement et adimensionnement:

Equation de continuité :

$$\frac{1}{h^2}\frac{\partial}{\partial\alpha}(hU) + \frac{1}{h^2}\frac{\partial}{\partial\beta}(hV) + \frac{\partial W}{\partial z} = 0$$

Equation du mouvement suivant α :

$$\frac{1}{\Pr} \frac{1}{\left(1-r_{1}\right)^{2}} \left[\frac{U}{h} \frac{\partial U}{\partial \alpha} + \frac{V}{h} \frac{\partial U}{\partial \beta} - U.V \sin \beta + V^{2} \sin \alpha + \sin \alpha_{2} W \frac{\partial U}{\partial z} \right] = -\frac{1}{h} \frac{\partial P'}{\partial \alpha}$$
$$-Gr \Pr. \sin \alpha_{2} \left(1-r_{1}\right)^{2} \theta. \cos \beta + \frac{1}{\sinh \alpha_{2}} \left(\frac{\partial \overline{\mu}_{a}}{\partial \alpha} \left[\frac{2}{h^{2}} \frac{\partial U}{\partial \alpha} - \frac{2.\sin \beta}{h} V \right] + \frac{\partial \overline{\mu}_{a}}{\partial \beta}$$
$$\left[\frac{1}{h^{2}} \frac{\partial U}{\partial \beta} + \frac{1}{h^{2}} \frac{\partial V}{\partial \alpha} + \frac{\sin \alpha}{h} V + \frac{\sin \beta}{h} U \right] \right) + \frac{1}{h} \frac{\partial \overline{\mu}_{a}}{\partial z} \frac{\partial W}{\partial \alpha} + \frac{1}{\sinh \alpha_{2}} \left(\overline{\mu}_{a}^{2} \left[\frac{1}{h^{2}} \frac{\partial^{2} U}{\partial \alpha^{2}} + \frac{1}{h^{2}} \frac{\partial^{2} U}{\partial \alpha^{2}} + \frac{2\sin \alpha}{h} \frac{\partial V}{\partial \beta} - \frac{(\operatorname{ch} \alpha + \cos \beta)}{h} U \right] \right) + O\left(\frac{1}{Pe^{2}}\right)$$

Equation du mouvement suivant β :

$$\frac{1}{\Pr} \frac{1}{(1-r_{1})^{2}} \left[\frac{U}{h} \frac{\partial V}{\partial \alpha} + \frac{V}{h} \frac{\partial V}{\partial \beta} + U^{2} \sin \beta - U V \sin \alpha + \sin \alpha_{2} W \frac{\partial V}{\partial z} \right] = -\frac{1}{h} \frac{\partial P'}{\partial \beta} + Gr \Pr . \sin \alpha_{2} (1-r_{1})^{2} \theta . \sin \beta + \frac{1}{\sinh \alpha_{2}} \left(\frac{\partial \overline{\mu}_{a}}{\partial \alpha} \left[\frac{1}{h^{2}} \frac{\partial U}{\partial \beta} + \frac{1}{h^{2}} \frac{\partial V}{\partial \alpha} + \frac{\sin \alpha}{h} V \right] + \frac{\sin \beta}{h} U \right] + \frac{\partial \overline{\mu}_{a}}{\partial \beta} \left[\frac{2}{h^{2}} \frac{\partial V}{\partial \beta} - \frac{2 \sin \alpha}{h} U \right] + \frac{1}{h} \frac{\partial \overline{\mu}_{a}}{\partial z} \frac{\partial W}{\partial \beta} + \frac{1}{\sinh \alpha_{2}} \left(\overline{\mu}_{a} \left[\frac{1}{h^{2}} \frac{\partial^{2} V}{\partial \alpha^{2}} + \frac{2 \sin \beta}{h} \frac{\partial U}{\partial \alpha} - \frac{2 \sin \alpha}{h} \frac{\partial U}{\partial \beta} - \frac{(\cosh \alpha + \cos \beta)}{h} V \right] + O\left(\frac{1}{Pe^{2}}\right)$$
(3)

Equation du mouvement suivant **z** :

$$\frac{1}{\operatorname{sh}\alpha_{2}}\frac{1}{\operatorname{Pr}}\frac{1}{(1-r_{1})}\left[\frac{U}{h}\frac{\partial W}{\partial \alpha}+\frac{V}{h}\frac{\partial W}{\partial \beta}+\operatorname{sh}\alpha_{2}W\frac{\partial W}{\partial z}\right]=-\frac{\partial P_{m}}{\partial z}+\frac{1}{\left(\operatorname{sh}\alpha_{2}\right)^{2}}\frac{1}{h^{2}}\left[\frac{\partial \overline{\mu}_{a}}{\partial \alpha}\frac{\partial W}{\partial \alpha}+\frac{\partial \overline{\mu}_{a}}{\partial \beta}\frac{\partial W}{\partial \beta}\right]+\overline{\mu}_{a}\frac{1}{\left(\operatorname{sh}\alpha_{2}\right)^{2}}\left[\frac{1}{h^{2}}\frac{\partial^{2}W}{\partial \alpha^{2}}+\frac{1}{h^{2}}\frac{\partial^{2}W}{\partial \beta^{2}}\right]+O\left(\frac{1}{Pe^{2}}\right)$$
(4)

Equation de l'énergie :

$$\frac{U}{h}\frac{\partial\theta}{\partial\alpha} + \frac{V}{h}\frac{\partial\theta}{\partial\beta} + \operatorname{sh}\alpha_2 W\frac{\partial\theta}{\partial z} = \frac{1}{\operatorname{sh}\alpha_2} (1 - r_1)^2 \left[\frac{1}{h^2}\frac{\partial^2\theta}{\partial\alpha^2} + \frac{1}{h^2}\frac{\partial^2\theta}{\partial\beta^2}\right] + O\left(\frac{1}{Pe^2}, Br\right)$$
(5)

Equation de continuité sous forme intégrale :

$$\int_{0}^{\pi} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \frac{W}{(\cosh \alpha - \cos \beta)^2} d\alpha \, d\beta = \frac{\pi}{2} \left(\frac{1}{(\sin \alpha_2)^2} - \frac{1}{(\sin \alpha_2)^2} \right)$$
(6)

Conditions aux limites :

$$\alpha = \alpha_{1}, \qquad U = V = W = 0 ; \qquad \frac{1}{h} \frac{\partial \theta}{\partial \alpha} = -\frac{1}{\operatorname{sh} \alpha_{2}}$$

$$\alpha = \alpha_{2}, \qquad U = V = W = 0 ; \qquad \frac{1}{h} \frac{\partial \theta}{\partial \alpha} = +\frac{1}{\operatorname{sh} \alpha_{2}}$$

$$Z = 0, \qquad W = U_{cd}(\alpha, \beta); \quad U = V = 0; \quad \theta = 0$$

$$\beta = 0 \quad \wedge \pi, \quad \frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{\partial W}{\partial \beta} = V = 0; \qquad \frac{\partial \theta}{\partial \beta} = 0$$
(7)

Les équations (1) à (7) sont rendues sans dimensions à l'aide des paramètres adimensionnels suivants :

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha^{*}; \ \beta = \beta^{*}; \ z = \frac{z^{*}}{L}; \ h = \frac{h^{*}}{a}; \\ \overline{\mu}_{a} &= \frac{\mu^{*}_{a}}{\mu_{o}}; \ \theta = \frac{(T - T_{c})\lambda}{\Phi R_{2}}; \ P_{m} = \frac{P_{m}^{*}R_{2}^{2}}{\mu_{o}U_{d}L}; \ P' = \frac{P^{*}L}{\mu_{o}U_{d}}; \\ W &= \frac{W^{*}}{U_{d}}; \ U = \frac{U^{*}L}{R_{2}U_{d}} = \frac{U^{*}L}{U_{d}} \frac{\sin\alpha_{2}}{a}; \ V = \frac{V^{*}L}{R_{2}U_{d}} = \frac{V^{*}L}{U_{d}} \frac{\sin\alpha_{2}}{a}; \end{aligned}$$

Les grandeurs étoilées ci-dessus sont des grandeurs dimensionnelles.

⁽¹⁾ 2.2 Résolution numérique :

Les équations de conservations avec leurs conditions aux limites associes sont discrétisées par une méthode aux différences finies, avec un schémas implicite. Les dérivées partielles dans les directions radiale et azimutale sont approchées par un schéma ⁽²⁾ centré ; celles dans la direction axiale sont approchées par un schéma décentré amont. L'algorithme de résolution est basé sur celui proposé par Briley [4]. Les équations résultantes sont traitées par la méthode A.D.I pour la vitesse et la température. Et par la méthode de relaxation (S.U.R) avec double balayage pour les termes de pression. Après plusieurs tests préliminaires relatifs à la dépendance de la solution vis-à-vis du maillage nous avons opté pour un maillage régulier de 101×101 , suivant les directions radiale α et azimutale β .

L'accroissement de l'excentricité complique de plus en plus le problème, pour cela différents maillages axiaux sont choisis, (Fig.2). Le maillage axial est aussi affecté par la forte rhéofluidification du fluide (n < 0.5), où il doit être de plus en plus fin.



Fig.2 Maillage

3. Résultats et discussion :

Afin de distinguer les différents effets : de l'excentricité, de la variation de K avec T, de la convection naturelle et du comportement rhéologique, sur les champs dynamique et thermique, les résultats sont classés comme suit :

3.1. Convection forcée non thermodépendante :

La variation de l'excentricité influe considérablement la structure du champ dynamique, elle induit une accélération dans la zone large et une décélération dans la zone étroite. Une excentricité $\varepsilon > 0.6$ peut aller jusqu'au blocage de l'écoulement dans la zone étroite [5], cela est très bien remarque pour les faibles *n* (Fig.3).



Fig.3 Effet de l'excentricité ε et de l'indice *n* sur la distribution de la vitesse axiale; Re = 40.

Le rapprochement des deux cylindres augmente de plus en plus la température du fluide dans la zone étroite, en créant une stratification entre les deux zones (Fig.4).



Fig.4 Evolution de la température du fluide le long de la conduite ; Convection forcée, $\varepsilon = 0.4$; n = 0.7; $T_e = 20^{\circ}$ C; Pn = 0; Re = 40.5; Pr = 1410.

3.2. Convection forcée thermodépendante :

La diminution de K avec T proche des parois, accroît le gradient pariétal (accélération de l'écoulement principal proche des parois) et génère un écoulement radial dû au déplacement des particules froides du fluide vers les parois en participant à leur refroidissement (Fig.5).



Fig.5 Evolution de la température du fluide le long de la conduite ; Convection forcée, $\varepsilon = 0.4$; n = 0.7; $T_e = 20^{\circ}$ C; Pn = 8; Re = 40.5; Pr = 1410.

Suite à la génération de l'écoulement radial est par conservation du débit l'écoulement principal décélère dans la zone centrale des parties larges et étroites, mais pour des excentricités considérables ($\varepsilon = O(0.2)$), l'écoulement accélère de nouveau dans la partie étroite, à cause de la diminution considérable de la viscosité dans cette zone (Fig.6).



Fig.6 Variation de la vitesse axiale le long de la conduite ; Convection forcée, $\varepsilon = 0.4$; n = 0.7; $T_e = 20^{\circ}$ C; Pn = 8; Re = 40.5; Pr = 1410.

3.3. Convection mixte thermodépendante :

La diminution de la masse volumique proche des parois chaudes crée un mouvement ascendant des courants chauds et un autre descendant des courants froids. L'intensité de l'écoulement secondaire est de plus en plus forte pour des grandes excentricités pour un décalage vers le bas. Le décalage vers le haut affaibli l'écoulement ascendant suite à l'éloignement des parois, mais le rapprochement des deux cylindres dans la partie supérieure fait augmenter la stratification. La stratification est donc plus grande par rapport au cas concentrique dans les deux cas de décalage. La diminution de la consistance avec la température, réduit les forces de frottement (proche des parois), ce qui induit une augmentation de l'intensité de recirculation de l'écoulement secondaire (Fig.7) et permet une réduction de la température moyenne des parois.



Fig.7 Structure de l'écoulement azimutal à $z^* = 1m$; n = 0.7; Pn = 0; Re = 40.5; Pr = 1410; Gr = 7497

Des mesures expérimentales faites dans le cas concentrique indiquent une différence de température entre le haut et le bas de la paroi extérieure de la conduite allant jusqu'à 25°C [1], cette différence peut causer dans le cas de

stérilisation des fluides alimentaires la dénaturation de ces derniers (Fig.8).



Re = 40.5; Pr = 1410; Gr = 7497; (—haut —bas)

Pour le cas du décalage vers le haut, l'intensité de l'écoulement ascendant diminue avec l'accroissement de l'excentricité à cause de l'éloignement des deux parois dans la partie inférieure, mais le rapprochement de ces dernières dans la partie supérieure va à l'encontre de cette diminution, la stratification dans ce cas est donc croissante avec l'excentricité (Fig.9.a).



Pour le deuxième cas du décalage, une augmentation rapide de la température de la paroi extérieure dans la partie inférieure, due au rapprochement des deux cylindres est observée, cette augmentation est d'autant plus forte que l'excentricité est grande; le mouvement ascendant commence dés l'entrée de la conduite, pour cela une augmentation progressive de la température de la paroi extérieure en haut est observée. Loin de la section d'entrée, la convection naturelle devient le mécanisme dominant dans le transfert de chaleur, ainsi la température de la paroi extérieure en haut devient plus grande que celle en bas. Pour ce cas de décalage on distingue deux phénomènes; le premier pour les faibles excentricités (O(0.2)), où une augmentation de la stratification entre le haut et le bas de la conduite par rapport au cas concentrique est remarquée, cela est essentiellement dû au fort chauffage du fluide dans la partie inférieure causé par le rapprochement des deux cylindres (Fig.9.b). Le deuxième est pour les excentricités supérieures, où la stratification commence à devenir de plus en plus faible lorsque l'excentricité augmente, cette diminution est due à l'augmentation de l'épaisseur des couches du fluide dans la partie supérieure de la conduite (Fig.9.c).



4.Conclusions :

L'analyse des résultats obtenus indique que :

1- L'accroissement de ε influent fortement le champ dynamique en accélérant ce dernier dans la partie large et le décélérant dans l'étroite, ce phénomène est d'autant plus remarquable avec la diminution de *n*;

2- Le rapprochement des deux cylindres engendre une stratification entre la partie large et la partie étroite ;

3- La diminution de la consistance avec la température réduit cette stratification suite au mouvement radial des particules ;

4- Cette réduction est relativement d'autant plus importante que le fluide est rhéofluidifiant ;

5- Le rapprochement des cylindres associé à l'effet de la convection naturelle favorise la stratification du champ thermique entre le haut et le bas de la conduite par rapport au cas concentrique pour un décalage vers le haut, alors que pour un décalage vers le bas, un bon choix de l'excentricité permet la réduction de la stratification du champ thermique.

Références :

[1] Benaouda-Zouaoui, B. Convection mixte laminaire pour un fluide non-newtonien thermodépendant dans une conduite annulaire horizontale, Thèse de doctorat d'état, Université de Blida, Algérie (2003).

[2] Saatdjian, E. Phénomènes de transport et leurs résolution numériques, Ed Polytichnica-Paris (1998).

[3] Pillutla, J. Laminar non-newtonian flows in eccentric annuli with inner cylinder rotation, Thèse de master en science, université de Cincinnati (2001).

[4] Briely, W.R. Numerical method for predicting three dimensional steady viscous flows in ducts, J.Comp.Phys, 14, 8-28 (1974).

[5] Fang,P, R.M.Manglik et M.A.Jog. Characteristics of laminar viscous shear-thinning fluid flows in eccentric annular channels, J.Non-Newtonien Fluid Mech, 84, 1-17 (1997).

[6]Horimek,A, Benaouda-Zouaoui.B et Ait Messaoudene.N, Convection mixte pour un fluide non-newtonien dans une conduite annulaire horizentale excentrique, 3^e Colloque international de Rhéologie, Béjaia 12-14 Novembre 2005, Algérie. 41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie

Analyse des enduits de visualisation pariétale utilisés en aérodynamique

D. Anne-Archard¹, D. du Colombier², H. C. Boisson¹, V. Herbert³

¹ Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, UMR CNRS/INP-ENSEEIHT/UPS 5502 Allée du Professeur Camille Soula, 31400 Toulouse, France
² Institut Aérotechnique, 15 rue Marat, 78210 Saint Cyr l'Ecole, France
³ DSA Provent Citra Transport de Citra 72042 Veller Villagen France

³ PSA Peugeot Citroën, DRIA, Route de Gisy, 78943 Velizy-Villacoublay, France

Résumé : En aérodynamique, la visualisation du frottement pariétal est souvent réalisée à l'aide d'un enduit déposé sur une maquette testée en soufflerie. Les enduits de visualisation sont des suspensions de particules solides (le traceur) dans une phase continue qui peut être volatile ou non au cours de l'essai. L'efficacité d'un enduit est liée à sa composition et à la plage de vitesses sur laquelle il est actif. Ce travail a pour but de progresser dans la compréhension de ce processus et d'établir un lien entre les caractéristiques physiques de ces enduits et leur efficacité en visualisation afin d'améliorer leurs performances.

Mots-clé : visualisation, suspension, agrégation.

1. Introduction

Les techniques de visualisation ont été très largement développées dans le domaine de l'aérodynamique pour les informations qu'elles apportent sur le champ de vitesse moyen ou fluctuant ainsi que sur la structure de l'écoulement autour d'un corps. Différentes techniques sont utilisées (cf. Van Dyke [1]), telles que les colorants (liquides ou de type fumigène) injectés dans l'écoulement ou déposés sur le corps, les fils de laine, la stroboscopie... L'une des techniques les plus utilisées pour la visualisation des lignes de frottement pariétal consiste à déposer un mince film d'enduit sur la maquette à étudier, puis à exposer celle-ci au vent d'une soufflerie. Si la composition de l'enduit est adéquate, son entraînement par le vent donne lieu à la formation de lignes assimilables à des lignes de frottement (cf. figure 1) et dont l'organisation détermine la signature pariétale des structures aérodynamiques présentes au voisinage du corps étudié. La composition de ces enduits a été mise au point empiriquement et chaque soufflerie, chaque expérimentateur possède 'ses' enduits et un savoir-faire issus de nombreuses expériences. Ces enduits sont constitués de particules solides (le traceur) en suspension dans une phase liquide. On peut en distinguer deux familles : les enduits non volatils qui sont simplement déplacés sur la surface de la maquette, et les enduits volatils, pour lesquels la phase liquide s'évapore partiellement ou totalement durant le soufflage.

Parmi les composants de ces enduits, on trouve fréquemment l'oxyde de titane ou de zinc, le talc, le kaolin ou l'anthracène en ce qui concerne les traceurs. La phase continue est souvent constituée de paraffine, de white-spirit, de kérosène ou d'alcool utilisés avec un additif tel que l'acide oléique, l'huile de lin ou l'essence de térébenthine.



Figure 1 : Visualisation du frottement pariétal sur la lunette arrière d'une automobile.

Les défauts inhérents à cette technique de visualisation par enduit sont de deux ordres: d'une part elle ne fonctionne pas sur certaines zones, notamment celles où règnent des vitesses plus faibles comme les zones décollées. Ceci est bien illustré par la figure 1. D'autre part elle fait intervenir des matériaux (particules ou phase continue) qui sont parfois toxiques ou dangereux, voire qui deviennent trop salissants pour les technologies mises en œuvre dans les nouvelles souffleries.

L'objectif de cette étude est de permettre une meilleure compréhension des phénomènes impliqués dans la formation de ces visualisations afin d'améliorer l'efficacité des enduits actuels (efficacité aux faibles vitesses) et proposer de nouvelles compositions afin de s'affranchir des problèmes de toxicité et de pollution.

Les mécanismes de formation de ces lignes ont reçu peu d'attention à ce jour. Les travaux de Stalker [2] sont les seuls qui relatent le processus de formation des lignes de frottement, simplement établi à partir d'observations visuelles avec des enduits volatils. Stalker observe qu'il y a tout d'abord formation de petites rides transversales à l'écoulement et réparties de façon aléatoire sur la surface qui évoquent une instabilité de la surface libre. Ces rides sont ensuite entraînées et étirées dans le sens de l'écoulement pour former des 'V' dont les branches s'allongent pour donner, en fin de visualisation, les lignes observées. La formation d'un système de rides transversales est clairement identifiée comme la première étape du processus de formation des visualisations, y compris en enduit non volatil. Il s'agit d'instabilités se développant à l'interface gazliquide et cela a par exemple été étudié par Ludwieg et Hornung [3] en fluide newtonien ou par Ozgen et al. [4,5] en fluide newtonien et non newtonien (fluide d'Ostwald). Si cette première étape est toujours observée, quelle que soit la nature du fluide, l'étape suivante (i.e. l'entraînement et la déformation des rides) est intimement liée à la composition de l'enduit puisque les expérimentateurs ont bien identifié des compositions spécifiques pour obtenir ces tracés. Le lien entre la composition et les caractéristiques de l'enduit et son efficacité lors de cette deuxième étape n'a pas fait l'objet d'études spécifiques et ce travail en propose donc une première approche.

2. Matériels et méthodes

Nous avons travaillé à partir de deux enduits dits 'de référence' qui sont couramment utilisés en soufflerie à l'Institut Aérotechnique. Le premier est un enduit volatil constitué de kaolin (VWR Int.) en suspension dans du white-spirit ('17/18', Magnac-Delfraissy) additionné d'acide oléique (VWR Int.). La granulométrie du kaolin (granulomètre Malvern Mastersizer 2000) donne un diamètre moyen de particules d_{50} de 6.7µm pour des tailles comprises entre 0.5µm et 50µm.

Le second enduit est non volatil et est constitué d'oxyde de titane (TiO₂ Rectapur, VWR Int.) en suspension dans de l'huile de paraffine (Rectapur, VWR Int.) additionnée d'acide oléique. L'oxyde de titane est caractérisé par un diamètre d_{50} de 1,3µm et des tailles allant de 0,2 à 70µm. La préparation se fait en deux temps : la phase continue est préparée et homogénéisée, puis le TiO₂ est ajouté et le tout est agité par barreau magnétique durant 20'. Les caractérisations rhéologiques sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre Bohlin C-VOR 200. Les phénomènes de 'glissement à la paroi' (Coussot et Ancey [6]) ont été observés et réduit par l'utilisation de géométries rugueuses (plans parallèles de diamètre 60mm et 25mm et de rugosité respectivement 200µ et 500µ).

Les tests de visualisation sont réalisés dans la soufflerie à veine longue de l'Institut Aérotechnique sur une maquette d'obstacle présentée sur la figure 2. Les essais présentés dans ce travail ont été réalisés à la vitesse de 35 ou 42m/s.



Figure 2 : Maquette utilisée pour les visualisations. Dimensions de l'obstacle : lxLxH : 37x84x95 mm3.

3. Etude d'une famille d'enduits volatils

L'enduit volatil de référence est constitué de 20g de kaolin et 4cm3 d'acide oléique pour 100cm3 de white-spirit. L'acide oléique étant un dispersant pour le kaolin, un ensemble de tests de visualisations a été réalisé avec des concentrations croissantes en acide oléique. Exprimée en fraction massique ϕ_m par rapport au kaolin, la gamme explorée va de 0% à 54%, l'enduit de référence correspondant à $\phi_m^0 = 18\%$. Quatre résultats de visualisation sont présentés sur la figure 3. L'optimum est obtenu avec l'enduit de référence (figure 3.c) et l'effet dispersant de l'acide oléique est bien visible : les lignes de frottement sont tout d'abord très épaisses (figure 3.a) puis elles s'affinent (figure 3.b) pour être optimale à $\phi_m = 18\%$. Au-delà de cette valeur, l'ajout d'acide oléique conduit à des tracés très diffus (figure 3.d).

La caractérisation rhéologique de ces enduits a montré des comportements rhéofluidifiants sur lesquels des lois puissance ont été ajustées :

$$\tau_{XY} = K \dot{\gamma}^n \tag{1}$$

 τ_{xy} et $\dot{\gamma}$ sont les contrainte et vitesse de cisaillement et K et n la consistance et l'indice de comportement. L'évolution de K et n en fonction de la fraction massique en acide oléique est représentée sur la figure 4.

On observe deux zones d'évolution sur ces courbes : pour les plus faibles teneurs en acide oléique $(\phi_m \le \phi_m^0)$, les variations de *K* et *n* avec ϕ_m sont rapides. Puis elles se stabilisent au-delà de ϕ_m^0 .



Figure 3 : Tracés observés à l'amont de l'obstacle (zone matérialisée sur la figure 2). Fraction massique acide oléique/kaolin : 0% (a), 8,9% (b), 17,9% (c) et 44,7% (d).



Figure 4 : Evolution des caractéristiques rhéologiques et de la hauteur du culot de sédimentation en fonction de la teneur en acide oléique. Les repères <u>a</u>, <u>b</u>, <u>c</u> et <u>d</u> correspondent aux enduits de la figure 3.

La composition optimale de l'enduit ($\phi_m = \phi_m^0$, repère c sur la figure 4) correspond à la frontière entre ces deux zones. Ces caractérisations ont été complétées par une expérience de sédimentation réalisée sur les huit enduits analysés. Elle a consisté à déposer ces enduits dans des tubes à essai de façon à ce que chacun contienne des quantités identiques de kaolin. La décantation est rapide et les culots de sédimentation sont stabilisés au bout de 24 heures Ils sont reportés, sous une forme adimensionnée, sur la figure 4. Les deux zones d'évolution identifiées en rhéométrie sont également nettement visibles et délimitées par la même valeur $\phi_m = \phi_m^0$. L'acide oléique intervient donc comme un dispersant des particules de kaolin. La transition identifiée, soit $\phi_m = \phi_m^0$, correspond à la quantité d'acide oléique au-dessus de laquelle on n'observe plus de phénomènes d'agrégation et c'est effectivement au niveau de cette transition que sont obtenues les meilleures visualisations.

4. Etude d'une famille d'enduits non volatils

Dans ce type d'enduits, nous avons utilisé une composition de référence constituée de paraffine, acide oléique et TiO₂ dans les proportions massiques 100-10-20, soit une fraction volumique en TiO₂ de 3.8%. Différentes compositions ont été étudiées en conservant cette fraction volumique en TiO₂ et en faisant varier le rapport de masse entre acide oléique et TiO₂ entre 0% et 500%.

Les résultats obtenus en visualisation avec quatre de ces enduits (pour des fractions massiques ϕ_m de 0%, 25%, 50% et 500%) sont présentés sur la figure 5 (zone matérialisée sur la figure 2). Lorsqu'il n'y a pas d'acide oléique (fig. 5.a), l'enduit n'est pas entraîné dans les conditions de soufflage utilisées pour les tests. En augmentant les quantités d'acide oléique, on observe la première étape de formation des rides transversales. Elles sont encore visibles sur les figures 5.b et 5.d. Lorsque la proportion d'acide oléique est optimale ($\phi_m = 50\%$, fig. 5.c), on observe que ces rides transversales ont été entraînées et ont abandonné des particules à leurs extrémités. Ce sont ces particules qui vont constituer les lignes recherchées. On remarque qu'une trop grande quantité d'acide oléique ($\phi_m = 500\%$, fig. 5.d) ne conduit pas à une cartographie trop diffuse comme avec les enduits volatils (cf. §3 figure 3.d), mais au contraire à des tracés montrant des amas qui n'ont pas pu être entraînés.

Les caractérisations rhéologiques révèlent des comportements viscoplastiques que l'on modélise par une loi de Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \tag{2}$$



Figure 5 : Tracés observés à l'amont de l'obstacle. Fraction massique acide oléique/oxyde de titane : 0% (<u>a</u>), 25% (<u>b</u>), 50% (<u>c</u>) et 500% (<u>d</u>).



Figure 6 : Evolution des caractéristiques rhéologiques en fonction de la teneur en acide oléique. Les repères <u>a</u>, <u>b</u>, <u>c</u> et <u>d</u> correspondent aux enduits de la figure 5.

L'évolution des trois paramètres τ_0 , K et n avec ϕ_m est représentée sur la figure 6. On observe comme précédemment deux zones d'évolution : des variations très rapides de ces paramètres lorsque ϕ_m est inférieur à 25% et une quasi-stabilisation de ces valeurs au-delà. Les essais réalisés en soufflerie montrent que $\phi_m = 25\%$ est la composition conduisant aux meilleurs résultats dans cette gamme d'enduits. Le point de fonctionnement se situe donc à la frontière entre les deux zones d'évolution tout comme cela avait été observé avec les enduits volatils.

5. Conclusion

L'objectif de ce travail est d'analyser le processus de formation des lignes de frottement lors des visualisations par enduit effectuées en soufflerie. Sur une famille donnée d'enduits, le point de fonctionnement optimal correspond à une transition nette de l'évolution des paramètres rhéologiques. Ce point est donc particulièrement intéressant pour la mise au point de nouvelles compositions d'enduit. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité d'un enduit, c'est-à-dire sa capacité à former ces lignes, est liée à l'état d'agrégation des particules au sein de la suspension. Dans les différentes compositions d'enduit utilisées en pratique, ce rôle est généralement assuré par l'acide oléique. Sa capacité de dispersant est ici mise en évidence. Elle est en outre assez faible et cela permet d'avoir des enduits peu sensibles aux variations de composition et donc robustes pour une utilisation facile en soufflerie.

Remerciements

Cette étude a été réalisée avec le soutien du Centre National de Recherche Technologique Aérodynamique et Aéroacoustique des Véhicules Terrestres (R2A).

Références

[1] Van Dyke, M., *An Album of Fluid Motion* (Parabolic Press, Stanford, 1982)

[2] Stalker, R. J., A study of the china-film technique for flow indication, *Aeronautical Research Laboratories*, *Australia*, Report A.96 (1955)

[3] Ludwieg, H., Hornung, H. The instability of a liquid film on a wall exposed to an air flow, *Journal of Fluid Mechanics*, 200, 217-233 (1989).

[4] Ozgen, S., Carbonaro, M., Sarma, G. Experimental study of wave characteristics on a thin layer of de/antiicing fluid, *Physics of Fluids*, 14 n°10, 3391-3402 (2002)

[5] Ozgen, S., Degrez, G., Sarma, G. Two-fluid boundary layer stability, *Physics of Fluids*, 10, 2746 (1998)

[6] Coussot, P., Ancey, C. *Rhéophysique des pâtes et suspensions* (EDP Sciences, Paris, 1999).

Etude du comportement d'encres d'imprimerie à grande vitesse de déformation

C. Peiti, G. L. Kaza, E. Darque-Ceretti, E. Felder, M.Y. Perrin, G. Monge

CEMEF, UMR 7635 CNRS-Ecole des Mines de Paris, BP 207 F 06904 Sophia-Antipolis France Christian.Peiti@ensmp.fr

Résumé : Les encres d'imprimerie sont des fluides complexes comportant un véhicule, de la matière colorante et des additifs. Les interactions entre la base fluide et les pigments induisent des comportements influant sur la mise en œuvre où les vitesses de déformation peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de 10^6 s^{-1} . Pour étudier le comportement des encres dans une large gamme de vitesse de déformation, nous utilisons un écoulement de Poiseuille tube où la contrainte de cisaillement est générée par gravité et par application d'une pression.

Mots-clé : Encre, suspension, grande vitesse de déformation

1. Introduction

Les encres d'imprimerie sont constituées de suspensions de pigments ou de colorants (dont la concentration en masse n'excède pas 30%) dans un véhicule qui est la phase fluide de l'encre. Ce dernier est constitué d'un mélange de polymères, de diluants et /ou de solvants. Des additifs sont ajoutés pour optimiser les caractéristiques de mise en œuvre (agents dispersants, antimousses). Pour l'héliogravure, le mode de dépôt exige une encre assez fluide et la viscosité est de l'ordre de 100 mPa.s à la température ambiante. Cette viscosité peut être modifiée par dilution de l'encre avec un solvant. Le procédé d'héliogravure consiste à entraîner l'encre par un cylindre gravé qui plonge dans le bain, essorer le surplus d'encre à l'aide d'une racle et déposer l'encre sur le substrat en le pressant entre le cylindre et un contre-cylindre en élastomère. La vitesse linéaire périphérique du cylindre atteignant 400 m/min, alors que l'épaisseur du film peut tomber à 10 µm, la vitesse de déformation de l'encre atteint 10⁶ s⁻¹. Dans les rhéomètres à cylindres coaxiaux classiques, les vitesses angulaires et les géométries d'outils permettent d'obtenir des vitesses de déformation inférieures ou égales à 10^4 s⁻¹. Dans ces conditions, il devient difficile de contrôler parfaitement la température dans un écoulement de Couette ; dans les rhéomètres cône- plan, les effets de bord et d'inertie influencent les résultats et impliquent des corrections. Il faut également veiller à éviter l'évaporation de l'encre qui provoque le séchage sur les surfaces libres du rhéomètre.

Une alternative est d'utiliser la rhéomètrie capillaire qui permet d'obtenir des vitesses de cisaillement importantes. Ce dispositif a été utilisé par Laun et Hirsch [1] pour étudier le comportement de sauces de couchage utilisées dans l'industrie papetière. Triantafillopoulos et Grankvist [2] ont également utilisé un rhéomètre capillaire pour obtenir des vitesses de déformation pouvant atteindre 9.10^5 s^{-1} . Les rhéomètres utilisés imposent l'écoulement par une pression de gaz.

Nous avons conçu au laboratoire un dispositif permettant de mesurer l'écoulement des encres dans des tubes capillaires dans une gamme de vitesse de cisaillement se rapprochant des vitesses du procédé d'héliogravure.

2. Dispositif expérimental

Celui-ci est constitué d'une éprouvette cylindrique de 250 mL, de diamètre intérieur 40 mm, surmontée d'un manomètre et permettant la fixation du tube capillaire à l'extrémité inférieure (Figure 1). Les tubes utilisés, d'un diamètre de 1 mm, ont différentes longueurs comprises entre 10 et 30 mm. L'expérience consiste à appliquer une pression d'azote réglable grâce au manomètre pendant une durée de 30 s et à mesurer le débit massique correspondant avec une balance instrumentée (précision \pm 10 mg). La pression totale imposée est la somme de la pression due à la hauteur de fluide et de la pression lue au manomètre. Les courbes de débit mesuré Q en fonction de la pression imposée p permettent d'effectuer les corrections classiques de Bagley et de Rabinowitch.

Nous avons déterminé les nombres de Reynolds correspondant aux différentes mesures effectuées. Les valeurs obtenues sont inférieures à 2000 ce qui correspond bien au domaine d'écoulement laminaire. Les essais ont été réalisés à la température de 20°C.


Fig. 1 : Schéma du dispositif expérimental

3. Caractérisation des encres utilisées

Deux encres non diluées comportant la même base de polymère (Polyvinyle Butyrale) ont été étudiées : les encres référencées MX blanche et noire. Les caractéristiques disponibles selon le fournisseur et nos observations sont rassemblées dans le Tableau 1.

Encre MX	Blanche	Noire
ρ (kg/m ³)	1000	840
Extrait sec (%)	44	30
Nature	TiO _{2 (rutile)}	Noir de carbone

Tab. 1 : Caractéristiques des encres testées

La mesure de la masse volumique ρ de l'encre a été déterminée par pesée.

La nature du pigment cristallin est déterminée par diffraction des RX. Les extraits secs mesurés à 20°C fournissent la masse des matières solides, polymères et charges. Le solvant des encres, mélange d'alcool et d'acétate d'ethyle, représente donc 70% de l'encre noire et 56% de l'encre blanche.

Les micrographies obtenues au microscope électronique en transmission (MET) montrent que les pigments se présentent sous forme d'agrégats dont la taille peut atteindre le micron dans le cas de l'encre noire (Figure 2). Les particules isolées ont des formes arrondies et des tailles variant entre 30 et 70 nanomètres. Dans le cas de l'encre blanche, les charges sont aussi présentes sous forme d'agglomérat dont la taille peut atteindre 7 microns. Les particules isolées ont des formes allongées, de dimensions variant entre 200 et 700 nanomètres (Figure 2).





Encre noire (échelle 1 µm)

Encre blanche (échelle 5 µm)

Fig. 2: Micrographies obtenues au MET

Nous allons commenter ci-dessous les résultats de rhéologie.

4. Résultats expérimentaux en rhéométrie capillaire

Nous avons étalonné notre dispositif avec une huile de paraffine. Nous obtenons une viscosité constante de 180 mPa.s dans un domaine de vitesse de cisaillement compris entre 800 et 10^5 s⁻¹, après avoir effectué les mesures sur deux filières de diamètre 0,5 mm et de longueurs L = 2 et 25 mm. Cette valeur est identique à celle mesurée par ailleurs sur un système à cylindres coaxiaux.

A titre d'exemple, la figure 3 représente les courbes Pression en Pa en fonction de la vitesse de cisaillement en s⁻¹, obtenues sur l'encre noire pour des filières de diamètre D = 1 mm et des rapports L/D = 10, 20 et 30.



Fig. 3 : Courbes d'écoulement de l'encre noire

Nous relevons sur cette figure que les courbes d'écoulement de l'encre noire suivent un comportement faiblement rhéofluidifiant : la pente de ces courbes décroît légèrement quand le débit augmente. La viscosité (Figure 4) déterminée à partir des courbes contrainte/vitesse de déformation après avoir effectué la correction de Bagley varie donc faiblement, avec un indice de pseudo plasticité m de 0,8 pour l'encre noire et de 0,7 pour l'encre blanche.



Fig. 4 : Courbes de viscosité obtenues pour les deux encres

Le tracé des courbes de Bagley effectué sur les deux encres met en évidence des phénomènes d'entrée qui deviennent importants pour des cisaillements supérieurs à 10^4 s⁻¹. La pression d'entrée (Figure 5) atteint des valeurs égales à 3 fois la contrainte de cisaillement dans le cas de l'encre blanche et 8 fois la contrainte de cisaillement dans le cas de l'encre noire. L'encre noire s'écoule plus difficilement dans un écoulement de type élongationnel : dans le cas de notre dispositif le rapport de contraction entre le réservoir et le tube est de 40.



Fig. 5 : Evolution de la pression d'entrée fonction de la vitesse de cisaillement pour les deux encres (rapport de contraction 40)

5. Discussion des résultats

Le comportement rhéofluidifiant mesuré sur les encres peut être relié à la concentration en charge : l'encre blanche étant la plus chargée, sa viscosité en cisaillement est plus élevée que celle de l'encre noire. Toutefois il faut tenir compte de la masse volumique des charges qui sont différentes et qui impliquent une concentration volumique plus élevée pour l'encre noire.

Le comportement rhéofluidifiant a déjà été observé sur des fluides de faible viscosité. Triantafillopoulos et Grankvist [2] l'ont mis en évidence sur des sauces de couchage chargées en argile modifiée de viscosité 100 mPa.s pour des vitesses de cisaillement supérieures ou égales à 10^5 s⁻¹. Laun et Hirsch [1] ont fait de même sur des formulations de viscosité de l'ordre de 500 mPa.s. Toutefois, il faut noter que les concentrations en particules étaient de l'ordre de 70 % alors que nos encres sont beaucoup moins chargées.

Par contre nous mesurons des comportements différents sur les deux encres au niveau des effets d'entrée : l'encre noire s'écoule plus difficilement dans le cas d'un écoulement élongationnel. Ce résultat indique que les interactions entre charge et fluide polymère sont plus élevées. Le noir de carbone ayant des microparticules de forme plus arrondies et aussi de dimensions plus petites, la concentration en charge pourrait devenir plus élevée dans le cas de l'encre noire lors du passage dans un écoulement élongationnel. Pour comprendre le mécanisme, il serait nécessaire de connaître le comportement des particules dans l'écoulement.

Les effets d'entrée sont soulignés par les mêmes auteurs sur les sauces de couchage et également par Carreau et Lavoie [3] qui ont étudié des suspensions de kaolin, avec des concentrations comprises entre 45 et 65 %. Ils ont utilisé, outre les rhéomètres classiques, un dispositif mis au point par Dorémus et Piau [4] qui permet de mesurer l'épaisseur de la sauce de couchage en fonction de la vitesse d'un rouleau entraînant la sauce sous une racle.

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'études portant sur les encres utilisées en héliogravure dont la teneur en charge est beaucoup plus faible que les suspensions concentrées étudiées par les auteurs cités. On observe néanmoins des effets similaires.

La connaisance plus approfondie de la nature et de la morphologie des charges devrait permettre une meilleure approche du comportement à la fois en cisaillement et en élongation et de mieux cerner le comportement du matériau dans le cas du procédé.

6. Conclusion

Un dispositif de rhéologie capillaire permettant d'imposer des vitesses de cisaillement proches de 10^5 s⁻¹ sur des encres d'imprimerie a été réalisé et mis au point. La procédure expérimentale a été validée avec succès sur un liquide newtonien, une huile paraffine. Les résultats montrent que les encres ont un comportement non newtonien, avec des indices de pseudoplasticité variables selon la composition de l'encre, de l'ordre de 0,7 à 0,8. Cet indice semble varier en sens inverse de la viscosité à basse vitesse de cisaillement. Le comportement obtenu dans des écoulements de type élongationnel peut être différent selon la composition des encres. Dans le cas du procédé, l'écoulement est plus complexe : la seule mesure de la viscosité en cisaillement ne permet pas de caractériser totalement le comportement de l'encre.

Nous tenons à remercier Jean-Claude Jammet d'Alcan Packaging pour le financement de G. L. K. et son apport technique ainsi que Bruno Vergnes du Cemef pour les discussions fructueuses que nous avons eu avec lui.

7. Bibliographie

[1] Laun H. M., Hirsch G. New laboratory tests to measure rheological properties of paper coatings in transient and steady-state flows, *Rheol. Acta*, 28, 267-280 (1989).

[2] Triantafillopoulos N., Grankvist T. Viscoelasticity and high-shear viscosity of coatings in relationship to short-dwell runability, *Coating Conference*, 23-35 (1992).

[3] Carreau P. J., Lavoie P. A. Rheology of coating colors: a rheologist point of view, *Adv. Coating Fund.*, 1-12 (1993).

[4] Doremus P., Piau J. M., Viscoelastic elongational lubrication, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 389-400 (1981).

Influence du mélange sur la prise et l'injectabilité du ciment osseux en sulfate de calcium

M. Barracó, M.D. Vlad, R. Torres, J. López, P. Surià, M.A. Adrià, L. Torreblanca, E. Fernández

Groupe de Recherche Interdépartemental pour la Collaboration Scientifique Appliquée (IRGASC), Division de Bioingénierie & Biomatériaux, Département de Mécanique des Fluides, Université Polytechnique de Catalogne (UPC), Avda. Diagonal 647, E-08028-Barcelona, Espagne

Résumé: Un ciment osseux en sulfate de calcium expérimental a été testé par ultrasons afin de caractériser sa mise en place progressive au travers de ses propriétés acoustiques. L'impédance acoustique z(t), la densité $\rho(t)$ et la vitesse du son en fonction du temps de prise ont été analysés durant la transition visqueux-solide du ciment en fonction de différentes conditions de mélange. Des tests d'injectabilité ont été réalisés et les résultats ont été mis en relation avec les propriétés acoustiques mesurées auparavant. Il a été observé que le fait de continuer à mélanger avant le temps de mise en place initial du ciment, affecte les caractéristiques du temps de prise et l'injectabilité du ciment.

Mots-clé: ciment osseux, injectabilité, prise du ciment, sulfate de calcium

1. Introduction

Des ciments osseux en céramiques ont été utilisés dans des applications orthopédiques pour guérir des fractures osseuses, des tumeurs osseuses et l'ostéoporose [1]. Par ailleurs, avec la mise en place de techniques chirurgicales pointues, les ciments osseux en céramiques ont été appliqués à la chirurgie de la colonne vertébrale [2-5]. Cependant, les chirurgiens ont reporté certains problèmes comme le pressage-filtrage de l'os et la décohésion du ciment durant l'injection dans le corps, qui a pour conséquence une instabilité osseuse due à une basse résistance mécanique et un long temps de prise du ciment [6]. Pour résoudre ces problèmes, les scientifiques se sont intéressés aux propriétés rhéologiques de ces matériaux [6-10].

La recherche actuelle a pour but la compréhension future des ciments osseux en céramique injectables, comme ceux utilisés dans la chirurgie de la colonne vertébrale, afin de déterminer quelles propriétés rhéologiques sont nécessaires pour injecter ces biomatériaux dans la cavité de l'os avant leur prise. Cet objectif a été atteint en analysant les propriétés acoustiques d'un sulfate de calcium expérimental pendant son temps de prise grâce à des ultrasons [11]. Cependant, comme ces matériaux ont des temps de prise progressifs, on ne sait pas comment l'injectabilité peut être maintenue lors d'une procédure chirurgicale. C'est pour cette raison que des expériences d'injection et d'ultrasons ont été réalisées pour des conditions de mélange différentes.

2. Matériels et méthodes

Les ciments ont été réalisés en mélangeant à la main avec un pilon dans un mortier pendant 30 secondes du sulfate de calcium hemihydraté avec de l'eau distillée à des rapports liquide-poudre L/P $(0.5 \le L/P(mL/g) \le 3.5)$ différents. Le temps de prise du ciment a été mesuré, 30s après, à température ambiante par ultrasons durant 1h en suivant la méthode utilisée par Carlson et al [12]. Le ciment fait à L/P=2 mL/g a été sélectionné pour les études suivantes. Le ciment prend sous des conditions statiques pour obtenir, à partir de l'évolution de la vitesse du son en fonction du temps (voir partie Résultats), les temps de prise initiaux et finaux de l'ultrason (IST, FST). Ensuite, des copies ont été préparées dans un tube en verre et soumises à des temps de repos inférieurs au temps de prise initial IST, où le temps de repos signifie le temps auquel le ciment prend sans mélange continu ou discontinu (i.e. sous conditions statiques). Après l'achèvement des temps de repos fixés, les ciments ont été mélangés à 1600 tours/min pendant 30s et encore analysés 30s après, par ultrasons pendant 1h. L'impédance acoustique z(t), la densité $\rho(t)$ et la vitesse du son c(t) ont été mesurés avec cette méthode [12].

L'injectabilité a été approchée en suivant la méthode décrite par Driessens et al. [13], en extrudant des seringues de 5mL remplies avec du ciment jusqu'à 4,6mL (c'est-à-dire ≈ 3.7 cm) avec une vitesse du piston de 50 mm/min (temps maximum pour extruder les seringues vides: 45s) et pour une charge maximale de 300N, en utilisant une machine de test universelle *MTS Insight-5*. En suivant cette méthode, l'évolution de la force

d'extrusion a été enregistrée en fonction du temps d'extrusion pour différentes conditions de mélange, c'està-dire des échantillons prenant à des différents temps de repos et ensuite injectés, et des échantillons auxquels on a poursuivi le mélange à 1600 tours/min pendant 30s après l'achèvement des temps de repos fixés, puis injectés.

3. Résultats et discussion

La Figure 1 montre l'évolution de la densité $\rho(t)$ en fonction du temps de prise et de séchage pour un ciment fabriqué pour L/P=2, et ceci en fonction du temps de repos. Le rapport L/P a montré une bonne capacité au travail, il possède l'IST le plus utile de la série (IST≈14 min) et il permet des expériences pour RT<IST. La Fig. 1 montre que si le mélange du ciment est à nouveau effectué pour un temps particulier (RT=3 ou 9 min) après le mélange de poudre et de liquide initial, la densité augmente avec le temps de repos RT, en la comparant avec celle du ciment pour lequel aucun mélange additionnel n'a été fait. Ces résultats indiquent que réaliser un mélange additionnel avant l'IST compacte le ciment et le rend plus homogène (c'est-à-dire des valeurs de p(t) constante pendant la période de prise et de séchage), probablement pour deux raisons: les bulles d'air introduites lors du mélange à la main sont éliminées et la distribution du réactant et des produits cristallins, c'est-àdire les cristaux CSH et CS dihydrate (CSD), est améliorée.



Fig.1: Density vs. Curing time: Effect of mixing (30 s at 1600 rpm) after resting times RT=3 & 9 min for cement at L/P=2 mL/g.

Une observation intéressante est que les ciments les plus compact et homogène sont réalisés pour des temps de repos RT approchant l'IST, c'est-à-dire pour des valeurs de densités supérieures et quasi constantes. En fait, les valeurs aux environs de 0.5 g/cm³ (échantillon correspondant à RT=0 min) sont caractéristiques des ciments en sulfate de calcium poreux tandis que des valeurs supérieures de densité, comme 1,2 g/cm³ (échantillon correspondant à RT=3 min) et 1,8 g/cm³ RT=9 (échantillon correspondant à min) sont caractéristiques des ciments en sulfate de calcium compacts [14]. Il faut remarquer que dans la Fig. 1 les données d'acquisition des courbes RT=3 et 9 min commencent pour des temps de 3 et 9 min, ce qui veut dire qu'auparavant (avant l'application des 30s à 1600 tours/min), la condition pour que prenne le ciment était exactement la même que pour l'échantillon référence. La densité du ciment avant un mélange additionnel est donc la même que celle reportée par la courbe référence. Cela signifie qu'un mélange additionnel densifie le ciment.

La Figure 2 montre l'évolution de la vitesse du son en fonction du temps de prise et de séchage pour des ciments fabriqués pour L/P=2 mL/g, et ce en fonction du temps de repos RT. Ceci montre comment le temps de prise du ciment (IST et FST calculés selon réf. 11) peut être considérablement réduit si le protocole de mélange est réalisé juste après le mélange initial de poudre et de liquide du ciment. Il est intéressant de noter que quand un ciment est au repos pendant 30s à 1600 tours/min, l'IST est réduit de 14 à 4 min et le FST réduit de 23 à 10 min. Dans ce cas particulier, la réaction de prise du ciment est fortement accélérée. Par ailleurs, quand le temps de repos approche l'IST, l'effet sur le temps de prise du ciment est diminué. Il est possible que ces résultats soient liés avec le nombre et la taille des cristaux CSD qui sont formés au début de la réaction d'hydratation des cristaux CSH et comment ceux-ci sont distribués en volume quand un mélange additionnel est réalisé. Cependant, une recherche plus approfondie permettra de clarifier au mieux ces observations.



Fig.2: Speed of sound vs. Curing time: Effect of mixing (30 s at 1600 rpm) after resting times RT=1.3, 2.3, 3 & 9 min at L/P=2 mL/g.

D'un autre coté, les Figs. 1 et 2 montrent qu'un mélange additionnel avant l'IST peut autant accélérer la prise du ciment (c'est-à-dire des ciments prenant rapidement) qu'améliorer la densification du matériau (meilleures propriétés mécaniques). Il est aussi important de constater que la vitesse du son de tous les échantillons pour des temps inférieurs à leurs IST était de 1500 m/s, ce qui correspond aux ondes ultrasons traversant l'eau. Cela signifie qu'avant l'IST le ciment se comporte comme une phase liquide similaire à l'eau. Donc si l'injection est faite avant l'IST, les résultats d'injectabilité sont tous les mêmes pour tous les ciments. De plus, la vitesse du son à saturation était la même pour tous les échantillons, i.e. 1640 m/s. Cela signifie que les différences observées pour la densité du ciment (voir Fig. 1) ne sont pas suffisantes pour changer la vitesse du son traversant ce ciment, c'està-dire que du point de vue de l'onde ultrason la propriété physique de la microstructure du cristal des ciments est la même après leur FST.

La Figure 3 montre l'évolution de la force d'extrusion en fonction du temps d'extrusion pendant des expériences d'injectabilité pour des ciments réalisés pour L/P=2 mL/g. Les échantillons du ciment ont été préparés en suivant le même protocole. Les seringues de 5mL remplies avec du ciment ont été laissées reposer à différents temps de repos (RT=0, 14, 17, 22, 27, 32 min) puis extrudées (voir matériels et méthodes). L'échantillon à RT=0 min est la référence pour les expériences c'est-à-dire l'échantillon d'injectabilité, extrudé immédiatement après la constitution du ciment; RT=14 min est un échantillon à l'IST; RT=17 min est un échantillon compris entre l'IST et le FST; RT=22 min est un échantillon au FST; RT=27 et 32 min sont des échantillons supérieurs au FST.



Fig.3: Extrusion force vs. Extrusion time: Effect of RT on CS-cement's injectability at L/P=2 mL/g.

L'observation générale est que l'injectabilité du ciment diminue (comme prévu) avec l'augmentation du temps de repos RT; c'est-à-dire avec l'avancement de la réaction d'hydratation de prise du ciment. Si une valeur de la force est prise constante (200N par exemple), il est observé que ce niveau de force est atteint dans des temps plus court que pour de plus grands temps de repos RT, c'est-à-dire des ciments mieux pris et moins injectable. La filtration ciment-eau et le blocage du ciment à l'intérieur de la seringue peuvent être aussi observés dans la Fig. 3 (i.e. force step-drop variations). Mentionnons le fait que le ciment référence (c'est-à-dire RT=0 min) est pleinement injectable durant la période d'extrusion maximale, c'est-à-dire 45s. En fait, si les ciments mélangés à des différents temps de repos RT sont injectés avant leur IST caractéristique (voir Fig. 2), le comportement à l'extrusion (c'est-à-dire la force d'extrusion constante minimum) est le même que pour celui de l'échantillon référence (i.e. RT=0 min ; voir Fig. 3). Ceci est également un arrangement des résultats observés dans la Fig. 2, où la vitesse du son pour des temps inférieurs à l'IST est 1500 m/s, c'est-à-dire la vitesse du son dans l'eau (ciments très liquides).

La Figure 4 montre l'effet de l'extrusion en fonction du temps d'extrusion en appliquant un mélange additionnel de 30s à 1600 tours/min à des échantillons qu'on laisse prendre au repos à RT=14 et 17 min.



Fig.4: Extrusion force vs. Extrusion time: Effect of mixing (30s at 1600 rpm) on CS-cement's injectability at L/P= 2 mL/g, i.e. non-further agitation (N) versus further agitation (A) after completion of fixed resting times RT=14 & 17 min.

En accord avec la Fig. 2, il n'est pas prévu d'observer une quelconque accélération sur les temps de prise du ciment IST et FST. Cependant, la Fig. 4 montre que, après la finalisation des temps de repos RT fixés, un mélange additionnel (c'est-à-dire les échantillons à RT=14A et 17A min) diminue significativement l'injectabilité comparé aux ciments n'ayant pas subis de mélange additionnel (i.e. RT=14N & 17N). Cela signifie que, après l'IST, le fait de continuer à mélanger le ciment permet de le compacter. En fait, d'un point de vue de l'injectabilité, le mélange additionnel appliqué pour des échantillons de RT=14 et 17 min est équivalent aux autres échantillons qui prennent au repos (c'est-à-dire sans mélange additionnel, à n'importe quel temps) pour des temps de prise et de séchage supérieurs à 27 min (voir Fig. 3). De plus, l'effet de compactation dû au mélange additionnel est tant prononcé que la phase liquide pressée-filtrée et le blocage du ciment dans la seringue peuvent être remarqués dans la Fig. 4 (i.e. force step-drop variations).

4. Conclusion

Il a été mis en avant qu'un mélange additionnel après la fabrication du ciment, et avant l'IST, améliore la prise du ciment (c'est-à-dire des IST et FST plus bas) mais réduit l'injectabilité de ce ciment en sulfate de calcium. L'utilisation des ultrasons a contribué à la compréhension du procédé de prise et de séchage du ciment grâce à l'évolution de l'impédance acoustique, de la densité et de la vitesse du son pendant la prise du ciment. Les IST et FST caractéristiques ont été obtenus à partir de l'évolution de la vitesse du son. La densification du ciment est liée à l'orientation préférentielle, due à l'agitation, des cristaux CSD et CSH, en forme d'aiguille, formés pendant les étapes initiales de la réaction d'hydratation. La conclusion finale est que le fait de mélanger affecte la prise du ciment osseux en sulfate de calcium injectable.

Remerciements

Les auteurs remercient le financement des projets SGR200500732 (Generalitat de Catalunya) et MAT200502778 (Ministerio de Educación y Ciencia of Spain).

Bibliographie

1. Bohner M. Physical and chemical aspects of calcium phosphates used in spinal surgery. Eur Spine J 2001;10:S114-S121.

2. Moore DC, Maitra RS, Farjo LA, Graziano GP, Goldstein SA. Restoration of pedicle screw fixation with an in situ setting calcium phosphate cement. Spine 1997;22(15):1696–1705.

3. Mermelstein LE, McLain RF, Yerby SA. Reinforcement of thoracolumbar burst fractures with calcium phosphate cement: a biomechanical study. Spine 1998;23(6):664–670.

4. Bai B, Jazrawi LM, Kummer FJ, Spivak JM. The use of an injectable, biodegradable calcium phosphate bone substitute for

the prophylactic augmentation of osteoporotic vertebrae and the management of vertebral compression fractures. Spine 1999;24(15):1521–26.

5. Heini PF, Berlemann U, Kaufmann M, Lippuner K, Fankhauser C, Landuyt P. Augmentation of mechanical properties in osteoporotic vertebral bones: a biomechanical investigation of vertebroplasty efficacy with different bone cements. Spine 2001;10:164-171.

6. Bohner M, Baroud G. Injectability of calcium phosphate pastes. Biomaterials 2005;26(13):1553-63.

7. Gbureck U, Barralet JE, Spatz K, Grover LM, Thull R. Ionic modification of calcium phosphate cement viscosity. Biomaterials 2004;25:2187-95.

8. Barralet JE, Hoffman M, Grover LM, Gbureck U. Highstrength apatitic cement by modification with α -hydroxy acid salts. Adv Mater 2003;15(24):2091-4.

9. Fernández E, Sarda S, Hamcerencu M, Vlad MD, Gel M, Valls S, Torres R, López J. High-strength apatitic cement by modi cation with superplasticizers. Biomaterials 2005;26:2289–2296.

10. Baroud G, Bohner M, Heini P, Steffen T. Injection biomechanics of bone cements used in vertebroplasty. Bio-Medical Materials and Engineering 2004;14,4:487-504.

11. Viano AM, Auwarter JA, Rho JY, Hoffmeister BK. Ultrasonic characterization of the curing process of hydroxyapatite-modified bone cement. J Biomed Mater Res 56 (2001) 593-599.

12. Carlson J, Nilsson M, Fernández E, Planell JA. An ultrasonic pulse-echo technique for monitoring the setting of CaSO4-based bone cement. Biomaterials 2003;24:71-7.

13. Khairoun I, Boltong MG, Driessens FCM, Planell JA. Some factors controlling the injectability of calcium phosphate bone cements. J Mater Sci Mat Med 1998;9:425-8.

14. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Volume A4: Benzyl Alcohol to Calcium Sulfate, 1985, pp.555-584.

Etude des propriétés rhéologiques de l'hydroxypropylméthylcellulose

A. Fatimi^{1,2}, M.A.V. Axelos², J.F. Tassin³, P. Weiss¹

¹Laboratoire d'Ingénierie Ostéo-Articulaire et Dentaire, INSERM U791, Université de Nantes, 44042 Nantes, Cedex 01, France ; ²Unité Biopolymères, Interactions, Assemblages, INRA, BP 71627, 44316 Nantes, Cedex 03, France ; ³Laboratoire Polymères, Colloïdes, Interfaces, UMR CNRS 6120, Université du Maine, 72085 Le Mans, Cedex 09, France

Résumé : L'hydroxypropylméthylcellulose joue un rôle important dans l'industrie pharmaceutique en raison de son excellente biocompatibilité et de ses propriétés mécaniques. En odontologie et en chirurgie osseuse, ce polymère est utilisé comme matrice pour les substituts osseux injectables constitués de suspension de céramique phosphocalcique. Ces matériaux se présentent sous une forme injectable non durcissable, et doivent être stérilisés avant toute application médicale. Pour garantir les performances de l'hydroxypropylméthylcellulose il est donc nécessaire de caractériser au préalable les modifications de certaines propriétés physico-chimiques dues à ce traitement thermique.

Dans cette étude nous intéressons à l'influence de la stérilisation par la vapeur d'eau sur le comportement rhéologique de la méthylcellulose (MC) et de l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC). Les mesures en rhéomètrie cône-plan nous ont permis d'établir différentes courbes d'écoulements et spectres mécaniques en fonction des conditions de la stérilisation et de la concentration du polymère. Cette étude rhéologique effectuée à 25°C montre que le polymère présente un comportement qui peut être modélisé par la loi modifiée de Cross dans les conditions opératoires mises en œuvre, et que la stérilisation par la vapeur d'eau a une influence remarquable sur les propriétés rhéologiques de l'HPMC.

Mots-clé : Hydroxypropylméthylcellulose, Rhéologie, Stérilisation, Viscosité zéro.

1. Introduction

Les techniques chirurgicales non invasives constituent des approches thérapeutiques nouvelles, qui combinées aux progrès de la technologie des biomatériaux phosphocalciques, permettent et justifiant le développement de substituts osseux injectables [1].

Le concept de substituts osseux injectables (IBS) est basé sur l'association de granules phosphocalciques, dont les propriétés biologiques sont largement étudiées [2], et d'un polymère biocompatible. Le composé obtenu est un substitut osseux injectable dont la rhéologie et l'injectabilité dépend surtout de la granulométrie et du taux de charge de la phase minérale et de la concentration du polymère.

Le polymère souvent utilisé pour dans la formulation de ces biomatériaux est l'HPMC, qui est un dérivé cellulosique (éther de cellulose) non ionique constitué de groupements hydroxypropyle et qui présente des masses moléculaires élevées.

La stérilisation est un procédé indispensable avant toute application médicale. Ce traitement thermique est à l'origine d'une variation très marquée des propriétés physico-chimiques

(viscosité, injectabilité, durcissement, ...) du matériau.

L'objectif de ce travail a été d'étudier le comportement rhéologique de la MC et l'HPMC avant et après stérilisation par la vapeur d'eau. Pour cela, un type de MC (Methocel[®] A4M) et deux types d'HPMC (Methocel[®] E4M et K4M) ont été utilisés à différentes concentrations (1, 2, 3 et 4%).

Dans un premier temps, les courbes d'écoulement en fonction de la concentration de chaque polymère ont été établies avant et après stérilisation, et modélisées par la loi modifiée de Cross dans les conditions opératoires mises en œuvre. Dans un deuxième temps, nous avons comparés les propriétés viscoélastiques avant et après stérilisation de chaque polymère à différentes concentrations via les spectres mécaniques oscillations-fréquences.

2. Expérimental

Le polymère utilisé dans cette étude est un hydroxypropylméthylcellulose (Methocel[®] E4M et K4M). L'E4M et le K4M ont un degré de substitution de l'ordre de1.9 et 1.4 et contentent 29 et 23.5% de méthyle, 9.7 et 8.3% d'hydroxypropyle respectivement (Figure 1a). Un autre polymère était

utilisé dans cette étude, il s'agit de la méthylcellulose ((Methocel[®] A4M). Ce dernier a un degré de substitution de l'ordre de 1.8 et contient 29.8% de méthyle (Figure 1b).



Figure 1 : Schéma de la Méthylcellulose (a) et de l'hydroxypropylméthylcellulose (b).

Les polymères sont mis en solution à 25°C dans l'eau distillée, sous agitation pendant 24 heures. Les concentrations massiques en polymères étaient de 1, 2, 3 et 4%. Les solutions obtenues ont été stérilisées dans des flacons en verre à 121°C pendant 20 minutes avec un autoclave.

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à 25°C sur un rhéomètre RheoStress300 (ThermoHaake[®]) utilisé en géométrie cône-plan (1° d'angle et 60mm de diamètre).

La viscosité zéro a été déterminée d'après la courbe d'écoulement : viscosité (η) en fonction du taux de

cisaillement ($\dot{\gamma}$). Les essais ont été réalisés à vitesse imposée ($0.05 \le \dot{\gamma} \le 9000s^{-1}$).

Les essais d'écoulement ont été répétés 3 fois et un écart-type de la viscosité zéro a été calculé.

Les courbes d'écoulement ont été modélisées par la loi simplifiée de Cross :

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n} \tag{1}$$

Avec η_0 la viscosité zéro ; λ le temps de relaxation et *n* l'exposant de la loi puissance.

Les mesures dynamiques oscillatoires ont été effectuées pour déterminer le module élastique (G') et le module visqueux (G") en fonction de la fréquence (*f*). Les essais ont été réalisés à contrainte imposée ($0.1 \le f \le 100Hz$; $\tau = 1Pa$).

3. Résultats et discussion

3.1 Courbes d'écoulement

Les courbes d'écoulement ont été modélisées par la loi simplifiée de Cross (Eq. 1), et donnent un coefficient de corrélation satisfaisant (Tableau 1).

La figure 2 montre les courbes d'écoulement des solutions de la MC et de l'HPMC à 25°C avant et après stérilisation. Les viscosités newtoniennes ont été relativement obtenues à des bas taux de cisaillement (entre 0.1 et $1s^{-1}$). Aux taux de cisaillement élevés on observe un comportement pseudo-plastique, variable suivant la concentration et le type du polymère.

Tableau 1 : Paramètres rhéologiques de la méthylcellulose de l'hydroxypropylméthylcellulose.

Polymère	Stérilisation	Concentration	η_0 (Pa.s)	λ (s)	n	Coefficient de	Ecart-type
-		massique c (%)				corrélation R	(Pa.s)
A4M	non stérile	1	0.128	0.002	0.615	0.991	0.00
		2	2.334	0.018	0.670	0.999	0.29
		3	10.95	0.034	0.736	0.999	0.64
		4	29.06	0.055	0.797	0.997	1.14
	stérile	1	0.128	0.011	0.392	0.990	0.11
		2	1.138	0.016	0.596	0.998	0.32
		3	7.336	0.031	0.752	0.983	1.67
		4	23.82	0.053	0.862	0.994	8.34
E4M	non stérile	1	0.121	0.003	0.534	0.985	0.02
		2	1.371	0.012	0.720	0.999	0.14
		3	6.041	0.026	0.750	0.991	0.96
		4	13.65	0.054	0.798	0.999	1.16
	stérile	1	0.100	0.001	0.644	0.986	0.00
		2	0.866	0.008	0.701	0.998	0.02
		3	5.174	0.021	0.778	0.997	0.47
		4	10.89	0.040	0.783	0.996	3.14
K4M	non stérile	1	0.166	0.010	0.402	0.984	0.02
		2	1.697	0.027	0.628	0.998	0.21
		3	7.782	0.046	0.687	0.999	0.68
		4	28.71	0.062	0.807	0.995	4.78
	stérile	1	0.108	0.001	0.706	0.989	0.00
		2	0.971	0.012	0.631	0.998	0.09
		3	3.176	0.018	0.704	0.997	0.07
		4	4.368	0.019	0.730	0.996	0.57

L'A4M présente une viscosité supérieure que celle de l'E4M et le K4M dans toute la gamme de la concentration et du taux de cisaillement (à l'exception du K4M à 1% non stérile).

3.2 Dépendance de la concentration et de la viscosité zéro

Les plateaux newtoniens ont été relativement obtenus à basses concentrations. L'augmentation de la concentration conduit toujours à une augmentation de la viscosité newtonien et du temps de relaxation. Ce dernier est défini comme étant le temps nécessaire pour qu'un polymère retourne a l'équilibre.

En raison des interactions hydrophobes, quand la concentration est relativement importante la structure de réseau devient infinie ce qui a comme conséquence l'augmentation pointue de la viscosité [3].

Néanmoins, la dépendance de la viscosité avec la concentration est très influencée par le type du polymère ainsi que par son degré de substitution (DS) : E4M>A4M>K4M.



Figure 2 : Courbes d'écoulement de l'A4M, l'E4M et le K4M à 25°C à différentes concentrations (1, 2, 3 et 4%) avant (NS) et après stérilisation (S). Valeurs expérimentales (x) ; Modèle simplifié de Cross (----).

3.3 Effet de la stérilisation

Les propriétés thermorhéologiques de la MC et de l'HPMC ont été étudiées par diffétents auteurs [4-8] avec de nombreuses interprétations.

Sarkar [9] a montré que le traitement thermique de la MC est irréversible dans le sens où l'évolution de la viscosité en fonction de la température ne prend pas le même chemin du départ. Les mêmes résultats ont été obtenus dans le cas de l'HPMC.

Au fur et à mesure que la température augmente, les molécules absorbent l'énergie de translation et perdent graduellement l'eau d'hydratation ce qui explique la chute de la viscosité [3].

Les polymères étudiés ne se comportent pas de la même façon vis-à-vis le traitement thermique, l'A4M semble résister plus au chauffage que l'E4M et le K4M. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par Sarkar et Walker [3] qui montrent que l'A4M est plus résistant au chauffage thermique que l'E4M et le K4M.

Le K4M qui a le degré de substitution le plus faible (DS=1.4) est très sensible à la stérilisation. Les temps de relaxation du K4M à différentes concentrations avant la stérilisation sont élevés par rapport à ceux de l'A4M et E4M. Après la stérilisation les interactions moléculaire sont devenues faibles ce qui explique la chute du temps de relaxation.

Haque *et al.* [10] ont montrés également dans leurs travaux que la température de gélification est classée comme suite : A4M<E4M<K4M. Donc la température de gélification semble être très dépendant du groupement méthyle et/ou hydroxypropyle ainsi du degré de substitution.

3.4 Propriétés viscoélastiques

La figure 3 montre l'évolution des modules élastiques (G') et visqueux (G") des solutions de MC (A4M) et d'HPMC (E4M et K4M) à 25°C à différentes concentrations avant et après stérilisation.

Dans le domaine de fréquence, le module G'(ω) croît rapidement ($G' \approx \omega^2$) alors que le module G''(ω) croît lentement ($G' \approx \omega$). Cette proportionnalité confirme bien le comportement viscoélastique des solutions macromoléculaires. 41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie



Figure 3 : Spectres mécaniques du méthylcellulose (A4M) et de l'hydroxypropylméthylcellulose (E4M et K4M) à 25°C à différentes concentrations ($\circ\Delta$: 1%; $\circ\Delta$: 2%, $\circ\Delta$: 3%; $\circ\Delta$: 4%) avant (NS) et après stérilisation (S) : le module élastique G' (cercles) et le module visqueux G'' (triangles) en fonction de la fréquence.

Dans la plupart des cas, pour une valeur de fréquence donnée les modules G' et G" augmentent en fonction de la concentration. Cet effet peut s'interpréter par des enchevêtrements moléculaires effectifs, qui seront augmentés à plus haut concentrations et/ou poids moléculaire.

Aux faibles concentrations (1%) la stérilisation a peu d'effet sur le comportement, mais elle conduit toutefois à des modules sensiblement moins élevés pour les concentrations élevées (2, 3 et 4%). On observe une chute remarquable des modules élastiques et visqueux, où ces derniers sont diminués après stérilisation. De plus les solutions de polymères non stériles présentent un module plus élevé que les solutions de polymères stériles pour les mêmes concentrations. Cette différence de modules a été confirmée par la littérature [4-8] puisque les auteurs ont montré que les spectre mécaniques (G' et G") en fonction de la température sont irréversible.

4. Conclusion

Grâce au modèle simplifié de Cross le comportement rhéologique a été modélisé avec des coefficients de corrélation satisfaisants. La méthylcellulose et l'hydroxypropylméthylcellulose étudiées montrent un écoulement newtonien à bas taux de cisaillement, et un comportement pseudoplastique à hauts taux de cisaillement.

L'augmentation de la concentration conduit toujours à une augmentation de la viscosité.

La caractérisation viscoélastique montre que les propriétés élastiques et visqueuses dépendent en grande partie de la concentration du type de polymère et des conditions de traitement.

L'effet de la stérilisation par la vapeur d'eau sur le comportement rhéologique de la méthylcellulose et de l'hydroxypropylméthylcellulose semble être très dépendant du groupement méthyle et/ou hydroxypropyle ainsi du degré de substitution.

5. Références

[1] Weiss, P., Gauthier, O., Bouler, J.M., Grimandi, G. et Daculsi G., Injectable bone substitute using a hydrophilic polymer, *Bone*, 25, 678–708 (1999).

[2] Daculsi, G., Biphasic calcium phosphate concept applied to artificial bone, implant coating and injectable bone substitute, *Biomaterials*, 19 (16), 1473–1478 (1998).

[3] Sarkar, N. et Walker, L.C., Hydration–dehydration properties of methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose, *Carbohydrate Polymers*, 27, 177–185 (1995).

[4] Haque, A. et E.R. Morris, Thermogelation of methylcellulose. Part I: Molecular structures and processes, *Carbohydrate Polymers*, 22, 161–173 (1993).

[5] Hirrien, M., Chevillard, C., Desbrieres, J., Axelos, M.A.V et Rinaudo, M., Thermogelation of methylcellulose: New evidence for understanding the gelation mechanism, *Polymer*, 39, 6251–6259 (1998).

[6] Kobayashi, K., Huang, C. et Lodge, T.P., Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions, *Macromolecules*, 32, 7070–7077 (1999).

[7] Sarkar, N., Kinetics of thermal gelation of methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose in aqueous solutions, *Carbohydrate Polymers*, 26, 195–203 (1995).

[8] Vigouret, M., Rinaudo, M. et Desbrieres, J., Thermogelation of methylcellulose in aqueous solutions, *Journal of Chemistry and Physics*, 93, 858–869 (1996).

[9] Sarkar, N., Thermal gelation properties of methyl and hydroxypropylmethylcellulose. *Journal of Applied Polymer Sciences*, 24, 1073–1087 (1979).

[10] Haque, A., Richardson, R.K., Morris, E.R., Gidley, M.J. et Caswell, D.C., Thermogelation of methylcellulose. Part II: Effect of hydroxypropyl substituents, *Carbohydrate Polymer,s* 22, 175–186 (1993).

Rôle des pluronics sur les propriétés rhéologiques de gels de silice « aspirables » pour la décontamination nucléaire

C. Bousquet^(a), S. Faure^(a) et S. Lagerge^(b)

^(a)DEN/DTCD/SPDE/LPAD, CEA Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze ^(b)LAMMI CNRS UMR-5072, Université Montpellier II, CC015, place Bataillon 34095 Montpellier

Résumé : Les gels étudiés sont utilisés pour la décontamination de surface solide d'installation nucléaire. Ils sont pulvérisables et ne doivent pas couler en paroi après application. Ces gels sont rhéofluidifiants et retrouvent dans la plupart des cas leur structure très rapidement après pulvérisation. Cependant, pour acquérir les propriétés rhéologiques requises pour la mise en œuvre du procédé, l'ajout de polymères au gel s'avère indispensable. Parmi les polymères étudiés, les plus pertinents sont les pluronics. Ces polymères triblocs sont composés de blocs de polyoxyéthylène et polyoxypropylène. Afin de comprendre comment agissent ces polymères sur les propriétés rhéologiques des gels de décontamination, l'étude a porté sur l'influence de la longueur des chaînes et de l'hydrophobicité de ces polymères sur la restructuration et les propriétés viscoélastiques des gels. Les résultats ont d'abord montré que la longueur de la chaîne polymérique influence la tenue du gel sur une surface verticale soumis à la gravité. Ensuite, l'augmentation de l'hydrophobicité du polymère entraîne une augmentation du module élastique G' du gel. Ce dernier résultat s'explique par l'existence d'interactions hydrophobes, facilement rompues, et qui procurent au réseau du gel une force de rappel à la déformation, à l'origine d'une plus grande élasticité.

Mots-clé : gel, décontamination, rhéologie, pluronic, silice, viscoélasticité

1. Introduction

L'étude porte sur les gels de décontamination développés au LPAD pour le démantèlement et l'assainissement d'installations nucléaires. Ces gels sont facilement pulvérisés comme on pulvérise une peinture. Ensuite, ils sèchent et forment des paillettes solides qui sont éliminées de la surface par simple brossage et/ou aspiration. Ils sont dénommés « aspirables ». [1]

L'ajout de polymère s'est révélé indispensable pour apporter les propriétés rhéologiques requises aux gels pour une mise en œuvre facilitée. [2]

On présente ici l'influence de la longueur de chaîne et de l'hydrophobicité de polymère type pluronic sur les propriétés rhéologiques des gels « aspirables ».

2. Choix des polymères

Certaines études [3], [4] ont montré qu'il existait des liaisons hydrogène entre les groupements silanols des particules de silice et les atomes d'oxygène des chaînes oxyéthyléniques en milieu neutre. Le point de charge nulle de la silice est de 2, cependant pour des pH<2, la surface de la silice reste peu chargée et présente des groupements silanols permettant ces interactions avec les groupements oxyéthylènes. Nous avons donc sélectionné, pour l'étude, des polymères composés de blocs polyoxyéthyléniques : les pluronics.

Les polymères pluronics sont des molécules constituées de blocs POE (polyoxyéthylène) et PPO (polyoxypropylène). Nous avons choisi pour l'étude : le synthionic, le PE6200 et le PE6800 dont la séquence des blocs est la suivante :

HO-[CH2CH2O]_n-[CH(CH3)CH2O]_m-[CH2CH2O]_n-H Pour étudier l'influence de la longueur de la chaîne polymérique, le synthionic et le PE6800 sont comparés. Quant à l'étude de l'influence de l'hydrophobicité, on s'intéresse au synthionic et au PE6200.

Les différentes caractéristiques des polymères sélectionnés pour l'étude sont récapitulées dans le tableau1 :

	n	m	%POE/%P	PO	M (g/mol)
Synthionic	22	9	80/20		2523
PE6200	6	34	20/80		2450
PE6800	73	28	80/20		8000
]	Longueur des chaînes		Ну	drophobicité
Synthionic	-				-
PE6200	-				+
PE6800	+				-

L'influence des caractéristiques des pluronics est étudiée sur un gel d'Aerosil à 10% (10g de silice dans 100g de solution) (3,4%v) en milieu HNO₃/H₃PO₄ 1,5M/1,5M.

3. Reprise du gel après pulvérisation

Pour une mise en œuvre du procédé industriel satisfaisante, le gel doit présenter une reprise de viscosité supérieure à 10 Pa.s en moins d'1 seconde après pulvérisation afin de ne pas couler en paroi. Le protocole pour mesurer le temps et la viscosité de reprise après pulvérisation est le suivant : on impose pendant une seconde un fort cisaillement de 1000s⁻¹ pour simuler le passage du gel dans la buse de pulvérisation (phase de déstructuration du gel) suivi d'un faible cisaillement de 0,5s⁻¹ pour représenter la pose du gel sur une surface verticale soumis à la gravité (phase de restructuration du gel). Puis on mesure la reprise de viscosité sous ce faible cisaillement. [5]

Pour cette étude, on utilise le rhéomètre AR1000 N de TAinstrument avec un mobile à cylindres coaxiaux en titane.

Les premières études sur la reprise de viscosité des gels sont présentées dans la figure 1.



Figure1 : Influence de la présence de synthionic sur la reprise de viscosité des gels sous faible cisaillement (0,5s)

Les résultats montrent que l'ajout, en faible quantité, de polymère tel que le synthionic, est indispensable pour la reprise de la viscosité du gel après pulvérisation. Cette amélioration des propriétés rhéologiques permet aux gels « aspirables » de ne pas couler en paroi après application mais aussi d'avoir un temps de contact optimisé pour une meilleure efficacité de décontamination.

3.1 Influence de la longueur de la chaîne polymérique

Afin de connaître l'influence de la longueur de la chaîne polymérique sur les propriétés de reprise des gels de décontamination, les polymères synthionic et PE6800 ont été comparés. La concentration d'1% en poids permet de visualiser les différences de comportement entre les polymères Figure2.



Figure2 : Influence de la longueur de chaîne sur la reprise de viscosité des gels sous faible cisaillement (0,5s)

Dans les premiers temps, la reprise de viscosité des deux gels est immédiate. La restructuration du gel est donc rapide. Le réseau de gel est constitué de flocs de particules de silice liés entre eux. Ces liaisons se cassent sous forts cisaillements formant des flocs isolés (viscosité faible) alors que sous faibles cisaillements, les collisions des flocs forment de nouvelles liaisons entre ces agrégats augmentant la viscosité du gel. [6]

Au cours de la stabilisation, les comportements des deux gels deviennent différents. La viscosité du gel avec synthionic diminue pendant que celle du gel avec PE6800 augmente. A l'équilibre, la viscosité du gel avec le polymère de plus longue chaîne (PE6800) présente une viscosité 1,5 fois plus importante que celle du gel avec le polymère de plus petite chaîne (synthionic). Sous faible cisaillement, nous avons une compétition entre la vitesse de formation de la structure du gel et la vitesse de déstructuration du réseau du gel. Le cisaillement critique est le cisaillement pour lequel ces vitesses sont équivalentes. Dans le cas du gel avec un polymère de longue chaîne (PE6800), les liaisons entre les flocs se forment augmentant la viscosité du gel jusqu'à l'équilibre. Le cisaillement de $0.5s^{-1}$ est inférieur au cisaillement critique favorisant la restructuration du gel. Alors que dans le cas du gel avec un polymère de petite chaîne (synthionic), certaines liaisons entre les flocs (qui se sont reformées pendant la reprise de viscosité du gel) se cassent diminuant la viscosité du gel jusqu'à l'équilibre. Le cisaillement de 0,5s⁻¹ est supérieur au cisaillement critique favorisant la déstructuration du gel.

Finalement, la longueur de la chaîne polymérique améliore le comportement du gel sur une surface verticale soumis à la gravité : un gel composé de polymère de longue chaîne présentera une meilleure tenue face aux phénomènes de coulure en paroi.

3.2 Influence de l'hydrophobicité des polymères

Afin de connaître l'influence de l'hydrophobicité du polymère sur les propriétés de reprise des gels de décontamination, les polymères synthionic et PE6200 ont été comparés Figure3.



Figure3 : Influence de l'hydrophobicité du polymère sur la reprise de viscosité des gels sous faible cisaillement

Les résultats de la figure 3 confirment la conclusion du paragraphe 3.1, à savoir, $0.5s^{-1}$ est un cisaillement supérieur au cisaillement critique. Nous avons une légère déstructuration du réseau de flocs dans les gels composés de polymères de petite chaîne (Masse molaire proche de 2500 g/mol).

gels présentent un deux Les comportement rhéologique identique. Cependant, avant stabilisation, la viscosité du gel avec synthionic est supérieure. Les gels s'organisent grâce aux liaisons hydrogène entre les groupements silanols des silices et les atomes d'oxygène des chaînes oxyéthyléniques (POE) des pluronics. La chaîne du polymère PE6200 contient moins de groupements POE. Ce polymère aura donc moins de possibilité de lier les flocs de particules de silice entre eux. C'est pourquoi, le réseau de gel ainsi formé présente une viscosité plus faible.

A la fin de la stabilisation, le cisaillement de $0.5s^{-1}$ a déstructuré les gels jusqu'à leur structure d'équilibre. Cette déstructuration est moins importante pour le gel composé de PE6200 puisqu'il y a initialement, moins de liaisons à casser.

4. Propriétés viscoélastiques des gels

Afin d'étudier les propriétés viscoélastiques des gels de décontamination, une déformation sinusoïdale à une fréquence d'1 hertz est imposée (régime linéaire) et on mesure la contrainte associée. On utilise pour cette expérience le rhéomètre AR1000 N de TAinstrument avec un mobile plan/plan en titane. On peut ainsi remonter aux modules G' (la composante élastique) et G'' (la composante visqueuse) du matériau. Les études ont montré que l'ajout de polymère tel que le synthionic permet d'améliorer les propriétés viscoélastiques des gels « aspirables » Figure4.



Figure4 : Influence de la présence de synthionic sur les propriétés viscoélastiques du gel sous faible cisaillement

On constate que l'ajout d'un polymère tribloc non ionique type pluronic aux gels de silice en milieu HNO₃/H₃PO₄ 1,5M/1,5M augmente les modules G' sans modifier la position du point et G" d'intersection entre les courbes G' et G'' puisque les chaînes des molécules sont trop petites pour s'enchevêtrer. Par contre l'augmentation significative des modules viscoélastiques (environ 4 fois pour G' et 6 fois pour G") est caractéristique d'un milieu dans lequel la dispersion des particules de silice est améliorée. Cette amélioration des propriétés des gels s'explique par la création d'un réseau entre les agrégats de silice qui se restructure rapidement après pulvérisation [6]

4.1 Influence de la longueur de la chaîne polymérique

Afin de connaître l'influence de la longueur de la chaîne polymérique sur les propriétés viscoélastiques des gels de décontamination, les polymères synthionic et PE6800 ont été comparés Figure5.



Figure5 : Influence de la longueur de chaîne sur les propriétés viscoélastiques des gels sous faible cisaillement

On constate d'abord que l'intersection des courbes G' et G'' se produit pour la même déformation pour les deux gels. L'augmentation de la longueur de la chaîne des pluronics n'a donc pas d'influence sur la résistance du gel à sa déstructuration. Ces longueurs de polymère sont encore trop petites pour que les chaînes s'enchevêtrent.

Avant le point d'intersection (G'>G''), le module élastique G' du gel avec PE6800 est 1,5 fois plus important que celui du gel avec synthionic. Le polymère PE6800 présente plus de groupements PPO sur sa chaîne polymérique. L'hypothèse est que groupements PPO forment des zones ces hydrophobes dans le gel (schéma 1). Ces zones sont peu résistantes à la déformation puisqu'elles se déstructurent facilement sous fortes déformations (l'intersection entre les courbes G' et G'' se produit pour des déformations identiques) mais confèrent au gel ces propriétés plus élastiques. En effet, les interactions hydrophobes des groupements PPO exercent une force de rappel permettant au réseau de retrouver sa structure plus facilement sous faible déformation (le principe de l'élasticité).



Schéma1 : arrangements hydrophobes

4.2 Influence de l'hydrophobicité des polymères

Afin de connaître l'influence de l'hydrophobicité du polymère sur les propriétés viscoélastiques des gels de décontamination, les polymères synthionic et PE6200 ont été comparés Figure6.



Figure6 : Influence de l'hydrophobicité du polymère sur les propriétés viscoélastiques des gels sous faible cisaillement (0,5s)

Avant l'intersection des courbes G' et G'', le module élastique G' du gel avec PE6200 est 1,3 fois plus important que celui du gel avec synthionic. Le polymère PE6200 est plus hydrophobe que le synthionic, il présente donc plus de groupements PPO sur sa chaîne. Ces résultats confirment l'hypothèse du paragraphe précèdent 4.1, à savoir : les groupements PPO, forment des zones hydrophobes dans le gel qui se déstructurent facilement et qui confèrent au gel ces propriétés plus élastiques.

5. Conclusions

Les premières études de l'influence des pluronics sur les propriétés rhéologiques des gels de décontamination ont d'abord montré que les longues chaînes de polymères structurent davantage le gel après pulvérisation minimisant le risque de coulure du gel en paroi, mais aussi que les groupements PPO des polymères pluronics forment des zones hydrophobes donnant une élasticité plus importante à la structure du gel (Schéma1). De plus, ces zones hydrophobes sont fragiles et se déstructurent facilement ce qui permet une pulvérisation des gels pour l'application industrielle. Cette étude sera complétée par l'influence de la position des groupements PPO et POE sur la chaîne polymérique.

[1] S. FAURE, B. FOURNEL, P. FUENTES, Y. LALLOT, Method for treating a surface with a treatment gel, and treatment gel, brevet CEA n° US2006032518

[2] S. FAURE, P. FUENTES, Y. LALLOT, Gels aspirables pour la décontamination de surfaces et utilisation, demande de brevet n° 05/52999 (5 octobre 2005)

[3] M. KAWAGUCHI, T. YAMAMOTO, T. KATO, Rheological properties of silica suspensions in aqueous solutions of block polymers and their water-soluble components, Journal of colloid and interface science, 241, 293-295 (2001)

[4] F. GIORDANO-PALMITO, R. DENOYEL, J. ROUQUEROL, Interface aggregation of a non-ionic surfactant: effect on the stability of silica suspensions, Journal of colloid and interface science, 165, 82-90 (1994)

[5] Y. LALLOT, gels de décontamination aspirables : formulation et propriétés, thèse de doctorat, université Aix Marseille III, Aix Marseille, France (2004)

[6] S RAGHAVAN, S KHAN, shear-induced microstructural changes in flocculated suspensions of fumed silica, internet (1995)

Utilisation des Techniques Rhéologiques pour la Caractérisation de la Photoréticulation de Matériaux pour Application Photoresists

Branislav HUSAR^{1,2}, Sophie COMMEREUC¹, Vincent VERNEY¹

(1) Université B. Pascal, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (UMR CNRS 6505), 63170, Aubière, France,
(2) Slovak Academy of Sciences, Polymer Institute, 842 36, Bratislava, Slovaquie

(2) Slovak Academy of Sciences, Polymer Institute, 842 50, Bratist Sophie.COMMEREUC@univ-bpclermont.fr

Résumé : Nous nous sommes attachés à l'étude de la réactivité photochimique de copolymères comportant des groupements photoactifs pendants de type benzile (BZ) et en particulier à la caractérisation du réseau final de réticulation. La viscoélasticité à l'état fondu constitue une technique de choix, sensible à toute évolution de la structure moléculaire, pour l'évaluation du processus de réticulation. Les méthodes classiques, basées sur les évolutions des pentes basses-fréquence des modules de conservation et de perte G' et G' ont été appliquées avec succès. Une corrélation en peroxydes obtenue après l'étape de peroxydation et la densité du réseau de réticulation finale. Un résultat inattendu et intéressant est que la densité de réticulation est fortement dépendante de la structure moléculaire initiale du copolymère, en particulier les copolymères issus de la polymérisation radicalaire contrôlée montrent un comportement particulier. A taux équivalent de groupements photoactifs, la densité du réseau final de réticulation est très nettement supérieure.

Abstract : This work is devoted to the study of the photoreactivity of copolymers based on styrene and photoreacting benzyl pendant groups (BZ). Our main aim is to characterize the final crosslinking network. Melt viscoelasticity is a powerful method to assess some specific parameters of a crosslinking process (gel time, cross linking density). Classical methods based upon low frequency slopes variations, such as the Winter and Chambon method, has been successfully applied. We used too an alternative method based upon the high frequency slope variation of the Cole-Cole representation. A good correlation is established between the content of photoreactive groups BZ, the subsequent level of peroxides after first irradiation and the final density of the network after photocrosslinking. An unexpected and interesting result is that network density strongly depends upon molecular structure of the initial material. Especially, copolymers from living polymerization present a specific behavior.

Mots-clé : Copolymérisation, Photoréticulation, Viscoélasticité, Gel, Cole-Cole

1. Introduction

La photoréticulation d'oligomères et de polymères constitue la base de nombreux procédés industriels et intervient dans de multiples applications telles que l'imagerie, les photoresists...

Les composés 1,2-dicarbonylés (benzile) sont connus comme une classe de molécules photoactives efficaces. La synthèse de copolymères comportant des groupements pendants de type benzile (BZ) est bien maîtrisée [1]. Ces groupes photoactifs sont convertis pratiquement quantitativement en fonctions peroxyde de dibenzoyle (BP) par irradiation directement à l'état solide des films polymères à λ >400 nm [2]. Dans une seconde étape, la décomposition par voie thermique ou photochimique $(\lambda > 300 \text{ nm})$ des groupements peroxyde de dibenzoyle est une voie efficace d'obtention d'un réseau tridimensionnel de réticulation [3].

Nous nous attachons à l'étude de la réactivité photochimique de ces copolymères et en particulier à la

caractérisation du réseau final de réticulation. En effet, il est indispensable d'évaluer et de contrôler la réactivité photochimique de ces copolymères. D'autre part, il est nécessaire de maîtriser la structure du réseau de réticulation final (densité de réticulation dont dépendent les propriétés d'usage). Notre objectif est de montrer qu'un contrôle de la structure chimique et moléculaire du copolymère de départ offrira un contrôle du comportement du réseau final.

La viscoélasticité à l'état fondu constitue une technique de choix, sensible à toute évolution de la structure moléculaire, pour l'évaluation du processus de réticulation. Les méthodes classiques, basées sur les évolutions des pentes basses-fréquence des modules de conservation et de perte G' et G'' sont appliquées [4,5].

2. Partie Expérimentale

2.1 Matériaux polymères

Des copolymères styrène-BZ ont été synthétisés par voie radicalaire (amorçage peroxydique en solution dans le toluène à 92°C) pour différents taux d'incorporation du groupement photoréactif (de 0 à 13 % en poids de BZ). Après purification, le taux de BZ a été déterminé par RMN et IRTF. La réactivité des deux co-monomères est similaire et une répartition statistique des groupements photoréactifs est observée. Il a été vérifié par GPC que les masses moléculaires moyennes sont indépendantes du taux de BZ.

Par ailleurs, nous nous attachons à développer ces réactions de copolymérisation par voie radicalaire contrôlée par couplage avec des nitroxydes (Nitroxide Mediated Polymerization). Nous présenterons en particulier, le comportement d'un copolymère contenant 4% en poids du comonomère porteur du groupement benzile (BZ) dont la structure moléculaire a été contrôlée au travers d'une polydispersité nettement réduite (BTXNOR & StNO).

La réactivité photochimique de ces copolymères est discutée. L'étape de peroxydation a été conduite par irradiation à λ >400nm pendant 1h environ. Environ 3h d'exposition à λ >300nm conduit à la constitution d'un réseau de réticulation (voir schéma 1).

Nous avons choisi de caractériser le réseau final de réticulation par rhéologie.

2.2 Viscoélasticité à l'état fondu

Les propriétés rhéologiques ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre mécanique à contrainte imposée StressTECh Rheologica. Les mesures ont été réalisées en géométrie plan-plan (diamètre 10 mm, entrefer de l'ordre de 1 mm).

3. Résultats

3.1 Gélification

Nous avons choisi de caractériser le réseau final de réticulation par rhéologie. En effet la viscoélasticité à l'état fondu est un outil de choix, sensible à toute évolution de la structure moléculaire. Lors d'un processus de réticulation, les chaînes polymères vont se recombiner les unes aux autres jusqu'à former un réseau tridimensionnel appelé « état gel ». Au tout début de la réaction, le nombre de pontages entre chaînes ne sera pas suffisant pour arriver à un réseau dans les trois dimensions de l'espace. Une variation de viscosité (donc de masse moléculaire) sera observée jusqu'à un point singulier ou la viscosité va diverger et devenir infinie. Ce point particulier appelé le temps de gel est une grandeur remarquable dans les processus de réticulation.

La figure 1 montre l'évolution du module de conservation G' dans la zone terminale en fonction du taux de groupements photoréactifs BZ.

Cette figure révèle des différences nettes d'évolution moléculaire pour les échantillons en fonction du taux de BZ. Il est donc intéressant de caractériser précisément le temps de gel de chaque système. Winter et Chambon [4] ont montré qu'un matériau polymère ayant dépassé le point de gel présentait une variation en puissance de la fréquence :

$$G' \propto \omega.^{n'} et G'' \propto \omega.^{n''}$$
 (1)

En d'autres termes, cela revient à montrer une indépendance de la tangente de l'angle de perte avec la fréquence, dans le cas d'un système réticulé. Au point de gel :

$$\tan \delta = n \cdot \pi/2 \text{ avec } n = n' = n''$$
(2)

La valeur de l'exposant n permet de caractériser la densité du réseau.



Figure 1 – Evolution du module de conservation G' en fonction du taux de groupements photoréactifs BZ après irradiation.

3.2 Représentation de Cole-Cole

L'utilisation de la représentation de Cole-Cole apporte des informations complémentaires, tant sur la caractérisation à l'état initial des copolymères que sur le comportement du réseau final.

Dans le cas d'un polymère non réticulé, cette représentation conduit à un arc de cercle. Au fur et à mesure de l'avancement de la réticulation, il y a divergence à la variation circulaire, et la caractéristique de variation puissance de G' et G'' avec la puissance conduit à une variation linéaire de η '' en fonction de η '. La figure 2 montre le diagramme de Cole-Cole (représentation dans le plan complexe) obtenu pour les différents copolymères styrène-BZ après irradiation (photoréticulation).



Figure 2 – Evolution du diagramme de Cole-Cole en fonction du taux de groupements photoréactifs BZ après irradiation.

3.3 Détermination du Point de Gel

Selon le critère de Winter et Chambon, le point de gel est caractérisé par l'égalité des exposants apparents (n' et n'' selon éq. 1). La figure 3 illustre l'évolution de ces exposants en fonction du taux de BZ et révèle qu'un taux minimal de 2% en poids en comonomère photoréactifs (BZ) est nécessaire pour atteindre le point de gel (n'=n''). Au-delà de ce taux critique un réseau de plus en plus dense est obtenu.



Figure 3 – Evolution des exposants apparents en fonction du taux de groupements photoréactifs BZ après irradiation

Par ailleurs, nous avons montré que la pente hautes fréquences du Cole-Cole de système réticulant obéissait à une loi sigmoïdale dont le point d'inflexion caractérisait le point de gel [6]. Ainsi que le montre la figure 4, l'évaluation de la pente hautes fréquences du Cole-Cole constitue une évaluation de la densité de réticulation.



Figure 4 – Evolution de la pente hautes fréquences du Cole-Cole en fonction du taux de groupements photoréactifs BZ après irradiation.

Un résultat inattendu et intéressant est que la densité de réticulation est fortement dépendante de la structure moléculaire initiale du copolymère, en particulier le copolymère issu de la polymérisation radicalaire contrôlée (NMP) montre un comportement particulier. A taux équivalent de groupements photoactifs (4%), la densité du réseau final de réticulation est très nettement supérieure.

4. Conclusion

Nous nous sommes attachés à l'établissement d'une relation entre structure initiale du copolymère photoréactif et propriété du réseau final de réticulation. La viscoélasticité à l'état fondu constitue une technique de choix, sensible à toute évolution de la structure moléculaire, pour l'évaluation du processus de réticulation.

Une corrélation est établie entre le taux de groupements pendants de type benzile incorporés lors de la synthèse du copolymère, la concentration en peroxydes obtenue après l'étape de peroxydation et la densité du réseau de réticulation finale. Les copolymères de faible polymérisation polydispersité issus de contrôlée présentent un comportement spécifique qu'il convient d'approfondir.

Si les méthodes classiques, basées sur les évolutions des pentes basses-fréquences des modules de conservation et de perte G' et G'' ont été appliquées avec succès, l'utilisation de la représentation de Cole-Cole apporte des informations complémentaires, tant sur la caractérisation à l'état initial des copolymères que sur le comportement du réseau final.

Références

[1] Mosnacek, J.; Weiss, R. G.; Lukac, I. *Macromolecules*, 37, 1304 (2004).

[2] I. Lukáč, Cs. Kósa. Macromol. Rapid Commun., 15 (1994) 929.

[3] Cs. Kósa, I. Lukáč, R. G. Weiss. *Macromolecules*, 33 (2000) 4015.

[4] Winter, H. H. Gel Point in *Encyclopedia of polymer Science* and *Engineering* (John Wiley & Sons: New-York, 1989).

[5] Commereuc S, Bonhomme S, Verney V, Lacoste J. *Polymer*, 41, 917 (2000).

[6] Verney V., Kumar A., Lajoie P. et Commereuc S. Congrès National du GFR St Etienne 2002.



Schéma 1- Photoréticulation d'un copolymère styrène-BZ

Etude des propriétés rhéologiques de caoutchouc base HNBR : influence du noir de carbone

S.Gauchet, G.Berton, S.Méo, J.Morcel*, P.Méroz*, C.Cardinet**, E.Gomez**, K. Le Gorju**, N.Ranganathan

Laboratoire de mécanique et rhéologie, Université François Rabelais, Avenue Marcel Dassault 37200 Tours *Hutchinson SNC, Rue des Martyrs 37304 Joué-les-Tours **Centre de recherche Hutchinson, Rue Gustave Nourry, 45120 Chalette sur Loing

Résumé : L'objectif de ce travail consiste à déterminer l'impact des modifications de mobilité moléculaire des chaînes de la matrice polymère induites par la présence du noir de carbone sur le comportement mécanique du matériau en dynamique. Plusieurs systèmes modèles, à matrice HNBR renforcée par du noir de carbone, ont été formulés en faisant varier la quantité et la taille du noir de carbone. Leurs propriétés viscoélastiques et leur transition vitreuse sont étudiées et déterminées par Analyseur Mécanique Dynamique. Les systèmes présentent une modification de l'amplitude du pic de tan δ dans la zone de transition vitreuse, s'accompagnant d'une variation de l'amplitude de l'effet Payne. La dissipation d'énergie due aux mouvements browniens dans la zone de relaxation T α serait liée à celle rencontrée dans l'effet Payne.

Mots-clé : mobilité moléculaire, transition vitreuse, effet Payne

1. Introduction

Les noirs de carbone sont incorporés à une matrice élastomère afin d'accroître propriétés ses mécaniques telles que la tenue en fatigue. La présente étude s'inscrit dans la compréhension des mécanismes de rupture de pièces automobiles au travers de l'étude de l'influence du noir sur le comportement viscoélastique du matériau. En pratique, le choix du type de charges est délicat car l'interprétation des mécanismes moléculaires intervenant dans le renforcement reste controversée. Les paramètres de la charge gouvernant le renforcement sont : la concentration, la surface spécifique, la structure et l'activité de surface [1]. Les mécanismes engendrant le renforcement sont classiquement abordés par une étude des propriétés viscoélastiques de caoutchouc chargé. La dépendance à la température dans le domaine linéaire met en évidence l'évolution de l'amplitude de tan δ dans la zone de transition vitreuse (quantité de chaînes participant à la transition) et la température associée (leur mobilité). La dépendance à la déformation montre que l'introduction de charge conduit à une non linéarité de l'évolution du module élastique dans un domaine de déformations inférieures à 100%. Il s'agit de l'effet Payne [2]. La littérature propose trois théories pour décrire le renforcement :

- Effet hydrodynamique de la charge qui ne prend pas en compte les différents types d'interaction [3].

- Formation du réseau secondaire par liaison de Van der Waals entre les agrégats [4]. L'agglomération peut conduire à l'existence de polymère occlus qui ne participe pas à la déformation et augmente le volume effectif de charge [5].
- Adsorption de chaînes à la surface de la charge formant le polymère lié. Ce dernier étant à l'état vitreux, il laisse apparaître un second pic de relaxation sur les mesures de tan δ . Il contribue à l'augmentation du volume effectif de la charge [6].

Afin d'appréhender la dépendance à la température et à la déformation de caoutchoucs chargés, deux séries de systèmes modèles ont été élaborées : quatre à iso module statique (iso renforcement) proches de l'application et quatre à iso concentration.

2. Expériences

2.1 Les matériaux

La matrice caoutchouc est un copolymère hydrogéné d'acrylonitrile et de butadiène (HNBR). Les systèmes modèles se caractérisent par des fractions volumiques de noir ϕ_C variables référencées dans le tableau 3. Les noirs de carbone se différencient suivant les caractéristiques du tableau 1. La surface spécifique détermine l'aire effective accessible au caoutchouc conduisant à la formation de polymère lié. Elle est proportionnelle à l'activité de surface des sites actifs [1]. Le DBPA décrit la structure primaire formée d'agrégats de particules primaires. Le polymère peut se loger dans les vides formant le polymère occlus [7].

Formula	Diamètre	Surface spécifique	DBPA
ronnule	moyen (nm)	$N_2SA(m^2/g)$	(mL/100g)
N115	19	123	113
N550	47	40	121
N990	560	8	33
S6000	100	21	92

Tableau 1 : Caractéristiques des noirs de carbone

2.2 Procédure expérimentale

Les systèmes sont réalisés suivant le même procédé de mélangeage et sont vulcanisés à une température de 185°C pendant 2*T90. L'étude du comportement viscoélastique est réalisée à l'aide d'un Analyseur Mécanique Dynamique, à déformations imposées, dans les conditions définies du tableau 2. L'échantillon est soumis à une sollicitation dynamique de forme sinusoïdale en mode traction-traction. La réponse du matériau, déphasée par rapport à la déformation, permet de mesurer le module complexe $E^* = E' + i E''$ et le facteur d'amortissement tan $\delta = E''/E'$.

	Température	sollicitation	fréquence
Dépendance	de –60 à 30°C	$0,5\% \pm 0,1\%$	1Hz
température	(1°C/min)		
Dépendance	10%	de ±0,1% à	30Hz
déformation	10 C	±15%.	

Tableau 2 : Conditions d'essais sur éprouvettes de type bande (dimensions $2 \times 9 \times 10 \text{ mm}$)

3. Effet de la charge sur la dépendance à la température dans le domaine linéaire

La figure 1 montre l'évolution des caractéristiques viscoélastiques de la matrice HNBR non chargée et des huit systèmes avec l'augmentation de température. A basse température, le polymère est à l'état vitreux. La tan δ est faible car les mouvements des chaînes moléculaires sont trop lents pour être mesurés dans l'échelle de temps donné. La viscosité est élevée conduisant à un module E' élevé. Quand la température augmente, E' diminue brutalement pour une température appelée température de relaxation principale α (associée à la température de transition vitreuse Tg). Le pic de tan δ associé est dû à la dissipation d'énergie provoquée par le mouvement brownien des chaînes. A haute température (domaine caoutchoutique), leur mouvement est si rapide qu'elles peuvent se déformer sans résistance [8]. Dans les polymères chargés, la mobilité des chaînes est modifiée par la création d'une interface chargematrice constituée de chaînes adsorbées physiquement ou chimiquement à la surface des agrégats. Le type de liaison reste controversé. Cette adsorption conduit à trois populations de chaînes moléculaires [6] : la matrice élastomère dont la mobilité n'est pas affectée par la charge, le polymère faiblement lié résultant des interactions mécaniques et de l'adsorption, il présente une mobilité plus réduite (Tg plus élevée). Sa quantité augmente avec la surface spécifique pour des systèmes à iso concentration [9]. Enfin une partie de la matrice est immobilisée à proximité de la charge due aux champs de force, formant une coquille de gomme [9].



Figure 1 : Modules E' et tan δ en fonction de la température

Dans le cadre de notre étude, l'ajout de charge dans la matrice augmente les modules initiaux et finaux. A l'état caoutchoutique, les valeurs les plus élevées sont obtenues pour les noirs ayant la plus grande surface spécifique. La diminution de E' s'accompagne d'une augmentation de tan δ jusqu'à une valeur maximale. Une seule relaxation principale est observée (figure 1). La relaxation du polymère lié n'est pas détectée, peut être à cause d'une concentration en charge ou à une surface spécifique trop faibles [6]. Dans la zone de relaxation, pour les systèmes à iso module (tableau 3), la charge influence l'amplitude du pic de tan δ sans affecter la température de relaxation : l'amplitude est d'autant plus faible que la surface spécifique est élevée, si on fait abstraction du S6000. Cette diminution s'accompagne d'un élargissement du pic à mi-hauteur sauf pour le mélange à base de N990 (tableau 3). Cet élargissement est d'autant plus grand que la fraction volumique en noir augmente pour les mélanges à base de N115 et N550. Les chaînes participant à la relaxation sont moins nombreuses du fait que le réseau est plus étendu. Quand la surface spécifique augmente, la distance entre agrégats diminue [10]. Ainsi à iso concentration (tableau 3), l'amplitude du pic de tan δ est d'autant plus faible que la surface spécifique est élevée. Les chaînes ne participant pas à Tg formeraient le polymère lié [10]. L'élargissement correspondrait ainsi à une double structure indiquant une contribution aux hautes températures [11]. Avec l'augmentation de la fraction en charge, la Tg du HN115 serait alors déplacée vers les hautes températures [12].

	φ _C	N ₂ SA	Tg	Ampl.	Largeur mi
--	----------------	-------------------	----	-------	------------

		(m²/g)	(°C)	du pic tan δ	hauteur du pic tan δ (cm)
HN115	0,10	102	-22,3	1,15	4,0
12HN115	0,12	123	-21,5	0,91	4,4
HN550	0,11	40	-22,3	1,20	4,0
12HN550	0,12	40	-22,3	1,12	4,2
12HN990	0,12	0	-22,3	1,31	3,8
HN990	0,17	0	-22,3	1,26	3,8
12HS6000	0,12	21	-21,4	1,17	4,0
HS6000	0,13	21	-22,3	1,17	4,0
Matrice	0	-	-22,3	1,34	3,8

Tableau 3 : Valeurs de température de transition vitreuse, d'amplitude du pic tan δ et des largeurs à mi-hauteur du pic

La mobilité réduite du polymère lié augmenterait la viscosité du matériau dans le domaine vitreux en augmentant le volume effectif de charge, provoquant une augmentation du module E'. Dans le cas du noir N990 où aucun élargissement n'est observé, la mobilité de la matrice semble n'être affectée que par l'effet hydrodynamique de la charge avec la présence possible de polymère occlus. L'incorporation de noir S6000 à la matrice seule provoque une diminution d'amplitude du pic de tan δ avec une Tg déplacée vers les hautes températures : une partie seulement des molécules de la matrice participe à la transition avec une mobilité moindre. Il y aurait formation de polymère lié. En augmentant la concentration, la température de relaxation diminue alors que la fraction de chaînes participant à Tg est sensiblement la même. Le polymère lié initialement formé se rigidifierait sous l'augmentation de la fraction de charge et il ne participerait plus à la relaxation [6]. Le mélange se composerait de trois populations de chaînes : la matrice, le polymère lié faiblement et fortement. Ainsi pour les systèmes à iso module, dans la zone de transition, l'amplitude du pic de tan δ est affectée non seulement par la surface spécifique mais aussi par le type d'interaction charge-matrice via l'activité de surface.

4. Effet de la charge sur la dépendance à la déformation dans le domaine non linéaire

Les figures 2 et 3 montrent que la matrice non chargée a un comportement viscoélastique indépendant de la déformation dynamique. L'ajout de renfort conduit à l'augmentation des modules initiaux E' et E'' et le comportement devient dépendant de la déformation. Au-delà de 1%, E' décroît rapidement avec la déformation : ce comportement est appelé effet Payne. La chute de module élastique est associée à un maximum de E'' traduisant une dissipation d'énergie qui est d'autant plus élevée que la fraction volumique de charge est grande (figure 3).



L'effet Payne [2] est interprété par des processus de rupture du réseau de charge ou par des mécanismes mis en jeu à l'interface charge-matrice. D'après Payne, la chute de module E' associée à la dissipation d'énergie est due à la rupture et reformation du réseau secondaire qui dissipe de l'énergie. Ce modèle est repris par Gerspacher et coll. [7] en ajoutant une dimension fractale : la rupture des agglomérats conduit à la formation de sous réseaux composés d'agrégats. La dissipation d'énergie se fait par transfert de force au travers des interfaces fractales via des mouvements browniens. D'après Wang [8], l'agglomération des agrégats par diffusion sous l'effet des mouvements browniens conduit à la formation d'un réseau secondaire et de polymère occlus. La libération du polymère occlus par la rupture du réseau diminue le volume effectif de charge conduisant à la chute du module. Maier et Goritz [13] ont proposé un mécanisme d'adsorption et désorption des chaînes à la surface de la charge : la charge est assimilée à un nœud de réticulation multifonctionnel avec des liens stables et instables. La variation de cet équilibre sous la déformation provoque la chute de E' avec une dissipation d'énergie due aux glissement des chaînes en surface. Dans le cadre de notre étude, l'intensité de l'effet Payne est défini par l'équation (1) :

$$\frac{E'_{(0,1\%)} - E'_{(30\%)}}{E'_{(0,1\%)}} \tag{1}$$

Cette intensité (tableau 4) est dépendante de la surface spécifique dans les systèmes à iso module et à iso concentration : plus cette dernière est grande, plus l'effet Payne est important. L'effet Payne est amplifié quand on augmente la concentration en charge. Le réseau de noir serait donc le principal facteur responsable de la chute de module E' quand l'amplitude de déformation augmente. Le type d'interaction charge-matrice n'aurait pas ou très peu d'influence. Les systèmes à base de N990 montrent qu'il existe une concentration critique dépendante du type de noir, pour laquelle l'effet Payne apparaîtrait.



Figure 3 : Module E'' en fonction de la déformation

	4	N_2SA .	Intensité de	Déformation
	φ _C	(m^{2}/g)	l'effet Payne	où E'' max (%)
HN115	0,10	122	0,21	2,8
12HN115	0,12	123	0,39	3,6
HN550	0,11	40	0,20	0,4
12HN550	0,12	40	0,23	1,6
12HN990	0,12	0	0,02	2,8
HN990	0,17	0	0,15	0,2
12HS6000	0,12	21	0,10	4,6
HS6000	0,13	21	0,17	3,2

Tableau 4 : Intensité de l'effet Payne et de la déformation associée au maximum de E''

Pour une même fraction volumique, la dissipation d'énergie E'' est d'autant plus importante que la surface spécifique est élevée. La tendance est différente si on compare les systèmes à iso module. Avec l'augmentation de la quantité de renfort, le maximum d'énergie dissipée est déplacé vers les grandes déformations dans le cas des mélanges à base de N115 et N550 tandis qu'il est déplacé vers les faibles déformations pour les mélanges à base de S6000 et N990. Ainsi les réseaux N115 et N550 résisteraient à des déformations plus élevées.

5. Conclusions et perspectives

Au travers de l'étude des propriétés viscoélastiques de caoutchouc chargé avec différents types de noir de carbone, il est observé une dépendance à la température et à la déformation dynamique. Elles seraient gouvernées par la surface spécifique dans les systèmes à iso concentration. Les systèmes à iso module montrent que les comportements seraient également régis par le type d'interaction chargematrice. La dissipation d'énergie due aux mouvements browniens des chaînes dans la zone de relaxation T α serait liée à celle rencontrée dans l'effet Payne. La cohésion du réseau dépendrait de la mobilité des

chaînes et de leur quantité : l'énergie dissipée par augmentation de la déformation est d'autant plus importante que la fraction de chaînes participant à la transition vitreuse est faible. Ce résultat rejoint la théorie de Montes et coll. [14] selon laquelle le gradient de mobilité existant entre la matrice et la charge est à l'origine de la diminution de E' avec l'augmentation de la température et de la déformation. La dissipation d'énergie mécanique étant un phénomène important dans la tenue en fatigue, son origine sera déterminée par des analyses de RMN du solide afin d'identifier le type d'interaction chargematrice existant dans nos systèmes à iso module.

Références

[1] Donnet, J.B., Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement, *Comp. Sci. and Technol.*, 63, 1085 (2003).

[2] Payne, A.R, Whittacker, R.E., Reinforcement of rubber with carbon black, *Composites*, 203 (1970).

[3] Guth, E., Gold, O., On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspension, *Phy. Rev.*, 53, 322 (1938).

[4] Kraus, G., Mechanical losses in carbon-black-filled rubbers, J. Appl. Sci. : Appl. Polym. Symp., 39, 75 (1984)

[5] Medalia, A.I., Effect of carbon black on dynamic properties of rubber vulcanizates, *Rubb. Chem. Technol.*, 51, 437 (1978)

[6] Tsagaropoulos, G., Eisenberg, A., Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. Similarities and differences with random Ionomers, *Macromol.*, 28, 6067 (1995)

[7] Gerspacher, M., O'Farell, C.P., Yang, H.H., A proposed mechanism for the reinforcement of elastomers by carbon black

[8] Wang, M.J., Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates

[9] Donnet, J.B., Bansal, R.C., Wang, M.J., *Carbon black* 2^{nd} ed., Science. and technology.

[10] Leopoldes, J., *Etude des propriétés dynamiques de mélanges d'élastomère chargés en relation avec la nature des interaction polymère-charge*, Thèse, Université de Paris IV (2002)

[11] Fragiadakis, D., Pissis, P., Bokobza, L., Glass transition and molecular dynamics in poly (dimethylsiloxane)/silica nanocomposites, *Polym.*, 46, 6001 (2005)

[12] Boluk, M.Y., Schreiber, H.P., Interfacial interactions and the properties of filled polymers : I. Dynamicmechanical responses, *Polym. Comp.*, 7, 295 (1986)

[13] Maier, P.G., Goritz, D., Molecular interpretation of Payne effect, *Kautschuk Gummi Kunstoffe*, 49, 18 (1996)

[14] Montes, H., Lequeux, F., Berriot, J., Influence of the glass transition temperature gradient on the nonlinear viscoelastic behavior in reinforced elastomers, *Macromol.*, 36, 8107 (2003).

Etude rhéologique de nouveaux biocomposites bois – polymères biodégradables

S. Gaudin, F. Fraïsse, S. Commereuc, V. Verney, R. Guyonnet et A. Govin

Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, CNRS/UMR 6505 Université Blaise Pascal, avenue des Landais 63177 Aubière Cedex Centre Sciences des Processus Industriels et Naturels, CNRS/UMR 5148 Ecole Nationale Supérieure des Mines, 158 cours Fauriel 42023 Saint-Etienne Cedex 2

Résumé : L'étude porte sur la photodurabilité de composites entièrement biodégradables. Ils sont constitués de trois matrices polymère biodégradables (PLA, Ecoflex[®] et Ecovio[®]) mélangées avec différentes farines de bois dont certaines ont subi un traitement thermique visant à renforcer leurs propriétés hydrophobes. La rhéologie dynamique à l'état fondu a permis de caractériser initialement le comportement viscoélastique de ces matériaux mais également d'observer les coupures ou recombinaisons éventuelles des chaînes macromoléculaires intervenant lors de la dégradation photochimique.

Mots-clé : Rhéologie, biocomposites, rétification[®], photodégradation

1. Introduction

Un effort de recherche est réalisé depuis quelques années dans le domaine des biocomposites. Mais tandis que l'aspect biodégradabilité de ces systèmes fait l'objet de nombreuses études, l'aspect photodégradabilité, tout aussi important dans le cas d'une application extérieure, reste très mal défini. Les objectifs de cette étude sont donc d'évaluer la photodurabilité de plusieurs composites bois polymères biodégradables en comparant le comportement de ces mélanges vis-à-vis de la photooxydation à celui, plus connu, des matrices biodégradables seules. Dans ce but, nous avons choisi trois matrices polymère : le poly(acide lactique) (PLA), le poly(butylène adipate/téréphtalate) (Ecoflex[®]) et un copolymère des deux précédents (45/55) : l'Ecovio[®], tous deux commercialisés par BASF. Ces matrices polymère ont été mélangées avec plusieurs farines de bois, dont certaines ont subi un traitement thermique, appelé rétification[®], visant à améliorer leur résistance à l'humidité.

2. Partie expérimentale

2.1 Matériaux

Les trois matériaux étudiés sont caractérisés sous forme de granulés et de mélanges et sont vieillis sous forme de

films pressés d'épaisseur 70 à 100 μ m pour les matrices polymère et 100 à 130 μ m pour les mélanges.

Les farines de bois, fournies par le centre SPIN de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, proviennent de deux espèces de peuplier qui diffèrent par leurs propriétés mécaniques. Le traitement thermique est effectué au centre SPIN, sur des planches de bois massif qui sont ensuite broyées, les poudres sont récupérées après passage dans une grille de 0,25 mm. La rétification[®] du bois consiste à chauffer le bois à haute température, 220 à 240°C dans notre cas, sous atmosphère inerte. Ce traitement, entraînant la modification des proportions des trois principaux constituants du bois, a pour effet de renforcer ses propriétés hydrophobes et ainsi d'augmenter sa résistance à la biodégradation [1, 2].

Les mélanges polymères biodégradables - bois sont réalisés dans un mélangeur interne de type Haake dans les proportions 50/50. Les températures de mélangeage sont de 170°C pour le PLA, 150°C pour l'Ecoflex[®] et 180°C pour l'Ecovio[®].

2.2 Rhéologie

Les essais sur les matrices seules sont réalisés à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée de type ARES (Rheometric Scientific) équipé d'une géométrie plan plan d'un diamètre de 8 mm. L'entrefer est fixé à 0,5 mm et la gamme de fréquences utilisées pour nos mesures varie de 100 à 0,05 rad.s⁻¹. Pour les mélanges, les mesures sont réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée de type Stresstech (Reologica Instruments). La géométrie est identique. L'entrefer est fixé à 1 mm et la rampe de fréquence s'étend de 310 à 0,06 Hz. La déformation et la contrainte imposée sont choisies afin de maintenir les mesures pour chaque polymère dans leur domaine de viscoélasticité linéaire. Pour les plus basses fréquences, le couple appliqué étant faible et difficilement mesurable, certains des points réalisés ont été supprimés.

2.3 Dispositifs de vieillissement

Les irradiations sont réalisées dans des enceintes SEPAP 12-24 (T=60°C) permettant de reproduire et d'accélérer les processus du photovieillissement naturel [3].

Les différents échantillons sont également placés en extérieur pour relier les résultats du vieillissement extérieur avec ceux du vieillissement accéléré en enceinte.

2.4 Exploitation des résultats

Le principe de superposition temps-température permet la construction de courbes maîtresses. Leur intérêt est de prédire les performances d'un matériau en dehors de la plage d'accessibilité d'un instrument donné. Les paramètres rhéologiques mesurés pour plusieurs températures d'essai sont translatés vers ceux d'une température de référence afin d'obtenir une courbe unique. En considérant que le comportement des matériaux suit une loi d'Arrhénius (1), l'évolution du facteur de translation a_T en fonction de la température E_a .

$$\ln a_T = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \tag{1}$$

La représentation de la viscosité dans le plan complexe (Schéma 1) permet d'avoir une vision claire de l'évolution de la structure moléculaire.



Schéma 1 : Représentation de Cole-Cole.

Deux paramètres facilement obtenus à partir d'une représentation Cole-Cole servent ici à l'exploitation des résultats. Le premier est la viscosité newtonienne η_0 : point d'intersection entre le cercle et l'axe des réels. Celle-ci est, selon l'équation (2), proportionnelle à la masse moléculaire à la puissance *a*. Ainsi de faibles différences de masse moléculaire se manifestent par d'importants changements de viscosité.

$$\eta_0 = K \left(M_w \right)^a \tag{2}$$

Le second paramètre, calculé à partir de l'angle que fait le rayon du cercle passant par l'origine et l'axe des réels, donne une idée de la distribution des masses moléculaires. Plus celui-ci est grand, plus la distribution des masses est large.

3. Résultats et Discussions

3.1 Obtention des courbes maîtresses

Dans un premier temps, la rhéologie dynamique à l'état fondu permet de caractériser initialement les différents matériaux. Après vérification du domaine linéaire de chaque polymère, les essais rhéologiques sont réalisés en balayant en fréquence pour quatre températures différentes supérieures à leur température de fusion déterminée par DSC. La figure 1 présente la courbe maîtresse établie à 180°C pour le PLA.



Figure 1 : Courbe maîtresse à la température de référence 180°C à partir des courbes obtenues à 160, 180, 200 et 220°C.

L'énergie d'activation du PLA, calculée à partir de la loi d'Arrhénius (1) est de 104 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est comparable avec les données de la littérature [4, 5].

Une courbe maîtresse a été générée pour chaque matrice et pour chaque mélange. La comparaison de ces courbes, présentées sur les figures 2a, 2b et 2c, permet d'observer les changements de comportement viscoélastique entraînés par l'ajout des différentes farines de bois.



Figure 2 : Comparaison des courbes maîtresses des matrices avec celles des mélanges pour une température de référence : (a) 180°C pour le PLA, (b) 160°C pour l'Ecoflex[®] et (c) 190°C pour l'Ecovio[®].

Dans les trois cas, la différence de plus d'une décade entre les modules de conservation des matrices non chargées (×) et ceux des mélanges ($\bullet \nabla \circ \nabla$), met clairement en évidence les propriétés de renfort des charges incorporées. Si l'on s'intéresse maintenant à la nature des farines de bois, la comparaison des courbes des deux mélanges contenant les farines non traitées (A : • et B : ∇) montre les propriétés mécaniques supérieures de la farine d'espèce B. Cette supériorité semble conservée suite au traitement, puisque l'écart est également visible pour les courbes des deux mélanges contenant les farines rétifiées (A : • et B : ∇). Le seul cas des deux mélanges Ecoflex – farines non traitées (fig. 2b : • ∇) est différent, en effet le module G' de l'espèce B est inférieur à celui de l'espèce A.

3.2 Etude de la photodégradation

Dans un deuxième temps, le suivi des différents matériaux par mesures rhéologiques au cours des vieillissements aide à proposer des mécanismes de photodégradation. En effet la rhéologie dynamique est un outil qui permet de détecter des changements minimes au niveau moléculaire. Ainsi les éventuelles coupures ou recombinaisons des chaînes ayant lieu au cours de la dégradation photochimique seront facilement décelées. Un balayage en fréquence, a été réalisé entre chaque période de vieillissement, à 160°C pour le PLA, à 140°C pour l'Ecoflex[®] et à 170°C pour l'Ecovio[®]. Les résultats concernant les matrices sont répertoriés sur les figures 3a, 3b et 3c. La figure 3a montre une diminution de la viscosité newtonienne η_0 . Cette chute est synonyme d'une perte de masse moléculaire indiquant des coupures de chaînes macromoléculaires. De plus la constance du paramètre de distribution h pour tous les temps d'irradiation, permet de préciser que les coupures se font de façon statistique. Ces résultats s'accordent avec le mécanisme donné dans la littérature [2, 3].





(c)

Figure 3 : Diagramme de Cole-Cole au cours des irradiations en enceinte Sepap 12-24 pour un film de : (a) PLA, (b) Ecoflex[®] et (c) Ecovio[®].

En revanche, dans le cas des autres polymères : Ecoflex[®] (fig. 3b) et Ecovio[®] (fig. 3c), une perte de la forme en arc de cercle est visible pour les temps d'irradiation les plus longs. Cela traduit une augmentation de la viscosité vers une valeur infinie. Ce résultat exprime la formation au cours de la photodégradation, d'un réseau tridimensionnel.

4. Conclusions

Des courbes maîtresses ont été tracées par superposition temps-température pour le PLA, l'Ecoflex[®] et l'Ecovio[®] ainsi que pour tous leurs mélanges. Les énergies d'activation ont été calculées à partir de la loi d'Arrhénius. Ces résultats permettent d'avoir une description complète du comportement rhéologique de ces matériaux à l'état initial. Les propriétés renforçantes des farines de peuplier sont bien mises en évidence.

Des études rhéologiques sur les matrices soumises à un photovieillissement montrent un mécanisme de dégradation différent pour chaque polymère. En effet, des coupures statistiques de chaînes macromoléculaires sont envisagées pour le PLA. A l'inverse, un mécanisme de réticulation est proposé pour l'Ecoflex[®] et l'Ecovio[®].

Ces travaux sur les matrices polymère, sont actuellement poursuivis pour des temps d'irradiation plus longs afin de valider les hypothèses concernant l'évolution au niveau macromoléculaire de ces matériaux durant le photovieillissement. Ces mesures rhéologiques sont également couplées à d'autres moyens de caractérisation comme la DSC.

L'étude du vieillissement accéléré des mélanges est actuellement en cours, mais les premiers résultats ne permettent pas encore de distinguer un mécanisme de dégradation. Il en est de même pour l'exposition en extérieur, commencée au printemps 2006.

5. Références

[1] Guyonnet R., Bourgois J. *Procédé de fabrication d'un matériau lignocellulosique par traitement thermique et matériau obtenu par ce procédé.* (FR Patent 2 604 942, 10 octobre 1985).

[2] Jaziri M., May J.F., Bourgois J., Guyonnet R. Matériaux composites à base de bois rétifié : contribution à l'étude des propriétés rhéologiques à l'état fondu en régime stationnaire. *Angew. Makromol. Chem.*, 155, 67-81 (1987).

[3] Philipart J.L., Sinturel C., Gardette J.L. Influence of light intensity on the photooxidation of polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.*, 58, 261-268 (1997).

[4] Ramkumar D.H.S., Bhattacharya M. Steady shear and dynamic properties of biodegradable polyesters. *Polym. Eng. Sci.*, 38, 1426-1435 (1998).

[5] Cooper-White J.J., Mackay M.E. Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(l-lactic acid). *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 37, 1803-1814 (1999).

[6] Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y. Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(ε-caprolactone). *Polym. Degrad. Stab.*, 91, 1128-1137 (2006).

[7] Tsuji H., Echizen Y., Saha S.K., Nishimura Y. Photodegradation of Poly(L-lactic acid): Effects of Photosensitizer. *Macromol. Mater. Eng.*, 290, 1192-1203 (2005).

EFFET COMBINE DE LA GOMME DE XANTHANE ET DU POLYANIONIQUE DE CELLULOSE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUE DES BOUES DE FORAGE BENTONITIQUES

BENMOUNAH Abdelbaki¹, FOURAR Karim², KHODJA Mohamed³, KHERRIBET Rabia¹

⁽¹⁾Laboratoire des matériaux minéraux et composites, Université de Boumerdes.

⁽²⁾ Département génie des matériaux, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université de Boumerdes.

⁽³⁾ Département gisement, Service technique des puits, Centre de Recherche et de Développement, Sonatrach,

Boumerdes.

Email: benmounah2000@yahoo.fr

Resume

Le traitement des problèmes de nettoyage et de maintien des parois du puits est d'autant plus facile à aborder que les propriétés rhéologiques des boues de forage sont améliorées.Pour rendre meilleures ces propriétés, il est souvent recommandé d'ajouter des polymères biodégradables ayant des caractéristiques bien définies, au système de boue. Concernant notre travail, nous avons choisi d'étudier les effets combinés de la gomme de xathane et du polyanionique de cellulose sur les propriétés rhéologiques des boues bentonitiques.Les résultats obtenus ont montré que l'ajout simultané de ces deux polymères améliorait la viscosité plastique et la contrainte seuil du système de boue

Mots-cles : Rheologie , viscosite plastique, contrainte seuil , polymeres

1. Introduction

Le forage pétrolier fait partie de l'ensemble des opérations nécessaires pour localiser et extraire de la roche réservoir les hydrocarbures présents dans le sous-sol. Le succès d'une opération de forage est assuré par plusieurs facteurs parmi eux le choix des fluide de forage ; fluides classés dans la famille des fluides complexes du fait de leur nature même (ces fluides peuvent être des émulsions/suspensions de divers constituants) dont les fonctions sont multiples, d'où la connaissance et le contrôle des propriétés rhéologiques des fluides de forage ont une incidence majeure pour le bon déroulement d'une opération de forage. Ces fluides appelées classiquement « boues » présentent un comportement non newtonien. ils sont habituellement rhéofluidifiants, thixotropes et fortement thermodépendants, et ceci à différents niveaux suivant le type de boue et les conditions d'utilisation [1] [2].

Le fluide de forage ou boue de forage est un système composé de différentes combinaisons liquides (eau, huile,...) gazeux (air ou gaz naturel) contenant en suspension une phase solide (argile, déblais, ciments, ...). C'est un fluide non newtonien, visqueux ou viscoélastique, le plus souvent thixotrope [3].

Les principaux rôles du fluide de forage sont:

• Assurer la remonter des déblais du fond du puits jusqu'à la surface en raison de la circulation d'un fluide visqueux dans l'espace annulaire.

• Maintenir les déblais en suspension lors d'un arrêt de circulation dans le but d'empêcher la sédimentation des déblais grâce à la nature thixotropique du fluide afin de redémarrer le forage sans coincement.

• Refroidir et lubrifier l'outil pour éviter l'usure rapide des pièces métalliques en mouvement.

• Maintenir les parois du puits en raison de la pression hydrostatique exercée par le fluide en écoulement qui est en général supérieure à la pression des formations forées ce qui permet d'empêcher la déstabilisation des terrains et de contrôler la venue des fluides des formations traversées. • Remonter les informations géologiques sur les formations traversées lors du forage en raison de l'évolution des propriétés physico-chimiques du fluide (température, pH, teneur en gaz, chlore, ...).

• Enfin la boue ne doit pas être corrosive ni abrasive pour l'équipement, ni toxique ou dangereuse pour le personnel et ne risque pas d'incendie **2.Composition des boues de forage**

Le choix de la formulation à utiliser va dépendre de la formation rocheuse à traverser, des contraintes environnementales et économiques ainsi que des possibilités d'approvisionnement sur place. Différentes formulations peuvent être utilisées sur un même forage selon les couches géologiques traversées. Les boues à l'huile donnent généralement de meilleurs résultats (meilleurs lubrifications, minimisation de l'endommagement des formations productrices, résistances aux hautes températures) mais sont généralement plus chères et posent des problèmes écologiques.

Les propriétés que l'on exige des boues de forage sont multiples et peuvent parfois même être contradictoires. Les boues doivent par exemple être très visqueuses pour assurer la remontée des déblais, mais la viscosité ne doit pas être trop élevée afin de diminuer les pertes de charge dues à l'écoulement et éviter la fracturation de la formation. Pour la regulation de ces proprietes ,on peut trouver par exemple : dans la famille des viscosifiants des argiles (bentonites, argiles organophiles) et des polymères : PAC, HEC, biopolymères (xanthane, guar); pour les allourdissants, de la bartyne (BaSO₄) ou du carbonate de calcium (CaCO₃), pour les réducteurs de filtrat (servant à consolider le cake de filtration pour limiter l'invasion par le fluide) des amidons, des CMC ou des résines, pour les inhibiteurs de gonflement des argiles du KCl, du glycerol et divers autres polymères.

3. Le xanthane

Le xanthane est un polysaccharide exocellulaire produit par une bactérie appelée «Xanthomonas campestris» intervenant dans le métabolisme de certains végétaux. Il a été découvert en 1940 par des scientifiques américains cherchant la cause d'une maladie affectant les végétaux : un produit visqueux (le xanthane), secrété par ladite bactérie, obstruait les pores respiratoires de ces plantes.

Le xanthane est une molécule à haut poids moléculaire. Les masses couramment rencontrées pour ce polymère sont supérieures à 10^6 g/mol. Les rayons de giration (Rg) déterminés par diffusion statique de la lumière pour ces molécules dépassent la centaine de nanomètres [4].

Trois fonctions apparaissent sur les cycles de la chaîne latérale du motif :

- un groupement acétate sur le cycle le plus proche du squelette principal ;
- un acide glucuronique sur le cycle intermédiaire ;
- un acide pyruvique sur le cycle terminal.



Fig 1. Structure secondaire de la gomme xanthane a l'état solide [4].

À *l'état solide*, la chaîne principale se présente sous forme d'une hélice droite dont le pas mesure 4,7 nm et totalise 5 unités répétitives (figure 3). Les chaînes ramifiées (60 % de la masse totale) sont repliées le long de la chaîne cellulosique, constituant ainsi un 2^{eme} brin discontinu.

En solution aqueuse, 3 conformations sont possibles. La gomme nouvellement biosynthétisée se trouve à l'état natif dans le moût. Cet état correspond à une structure hélicoïdale [5].

Cette conformation est modélisée par des bâtonnets semi rigides. La structure native est dénaturée lorsque l'on augmente la température ou que l'on abaisse la force ionique. La plage de température de changement conformationnel se situe habituellement entre 40 et 100°C.

4. Le polyanionique de cellulose (PAC).

Le polyanionique de cellulose est un polymère cellulosique dérivé du CMC (carboxymethyl de cellulose) jouant en premier lieu le rôle de réducteur de filtrat et en second un viscosifiant dans la formulation des fluides de forage a base d'eau.



Fig 2. Structure chimique du PAC.

La figure 2 montre la structure chimique du PAC, une des caractéristiques du PAC est le degré de substitution (DS) du groupe carboxymethyl qui est supérieure a 0,8.

Le PAC est connu pour avoir une stabilité thermique limite aux environs de 150°C, qui est supérieure a celle de l'amidon.

5. La bentonite.

La bentonite appartient au groupe des smectites, les smectites qui sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles pour l'essentiel à des substitutions est due isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative [6].

Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'«argiles gonflantes». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable (Ca^{2+} , Na^+)[7].



Fig 3. Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés.

5. Procédure expérimentale

Les propriétés rhéologiques des suspensions préparées ont été mesurées en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée (**AR 2000**) avec une géométrie de mesure de type plan-cône (**6 cm, 2°**).

Afin de réaliser les essais qui donneront les courbes d'écoulement on a opté pour un protocole de travail comme suit : une rampe montante de la contrainte jusqu'au voisinage d'un gradient de vitesse de l'ordre de 1000^{s-1} pendant une durée de temps de 10 minutes, puis une stabilisation au point maximum pendant une durée de 10 minutes et enfin une descente rapide qui durera une minute.

La bentonite utilisée pour la préparation des suspensions est une bentonite commerciale de PROLABO commercialisee par MERCKEUROLAB ayant la composition chimique donnée par le tableau suivant :

Composants	Concentration (%)

SiO ₂	60
Al ₂ O ₃	15
Fe ₂ O ₃	1
MgO	4
CaO	2
Perte par calcination	15
Alcalins et divers	3

6. Résultats expérimentaux

De nombreuses études expérimentales [7.8] ont montré que le comportement rhéologique des suspensions eau-argile, particulièrement les fluides de forage, peut être décrit par une loi de puissance de type Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_0(\lambda) + k \cdot \dot{\gamma}'$$

Où k est l'indice de consistance, n l'indice d'écoulement et τ_0 la contrainte seuil qui dépond de l'état structural de la suspension traduit par le paramètre λ . Ce dernier caractérise l'évolution du fluide en fonction du temps, λ =0 correspond à une structure totalement déstructurée et λ =1 une structure rigidement connectée.

Sur la figure 3, on peut observer l'évolution des propriétés rhéologiques avec l'augmentation de la concentration du xanthane. Tout en maintenant la concentration de la bentonite. Toutes les courbes obtenues peuvent être décrites par le modèle d'Herschel -Bulkley avec une faible contrainte seuil, sauf pour la suspension de bentonite seule à 2% et celles des suspensions de xanthane a faibles concentrations (0.01% et 0.005%), ces dernières vu leurs rhéohgrammes le modèle le plus proche est celui de la loi de puissance.

Rappelons que la contrainte seuil est la contrainte a partir de laquelle la suspension s'écoule, nous remarquons que cette dernière augmente avec le taux de xanthane.



Fig3. Rhéogrammes du xanthane à différentes concentrations.



Fig4. Evolution de la viscosité.

L'augmentation de la concentration en polymère s'accompagne avec l'augmentation de la viscosité ceci est remarqué sur la figure 4 toute en étant comparé avec celle de la bentonite seule, nous constatons que la viscosité de la bentonite seule à 2% est légèrement supérieure a celle du xanthane a 0.005% et 0.01%



Fig5. Rhéogrammes des suspensions.

Les suspensions de bentonite avec différentes concentrations de xanthane montrent le même caractère que celui des suspensions de xanthane c'est-à-dire que l'apport du xanthane à la suspension de bentonite n'est ressenti qu'à partir des concentrations avoisinant les 0.05% comme le montre la figure 5.

Les particules argileuses ont des charges négatives sur leurs faces dues à leur substitution isomorphique. Les charges négatives en excès sont compensées par des cations tel que le Na⁺ et Ca²⁺. Lorsque les particules de bentonite sont en suspension dans l eau l'hydratation des cations compensateurs présents sur les surfaces des feuillets provoquent une diminution de l'attraction électrostatique.

Lorsque le polymère est ajouté à la suspension de bentonite les interactions commencent tout d'abord par une adsorption du polymère par l'argile. Le polymère adsorbé sur la surface des particules d'argile apparaît sous la forme de tête, corps et queue, cette adsorption dépend de la dimension et de la flexibilité du polymère. L'adsorption du xanthane, produite par les forces d'attraction de van der Waals et les liaisons d'hydrogène. Les liaisons d'hydrogène sont construites entre l'hydrogène et l'hydroxyle de l'argile et ceux des groupes D-gluconique, D-mannose, et pyruvique de la molécule de xanthane [9].



Fig6. Evolution de la viscosité.



Fig7. Rhéogrammes du PAC a différentes concentrations.



Fig8. Evolution de la viscosité.

La viscosité et la contrainte seuil sont en fonction de la concentration du xanthane, la viscosité et la contrainte seuil augmentent avec l'augmentation de la concentration du xanthane. En général, lorsque la macromolécule est adsorbé sur la surface des particules d'argile, elle relié entre plusieurs

particules ce qui procure a la suspension cette augmentation de la viscosité et de la contrainte seuil tel qu'elle est observée sur la figure 6.

7. Conclusion.

L'étude de la suspension de bentonite en présence du xanthane, utilisé comme viscosifiant dans la formulation des boues de forage, a révélé son influence sur les propriétés rhéologiques. L'augmentation de la viscosité et de la contrainte seuil de la suspension sont liées directement aux forces de surface existants dans celle-ci, a savoir, les forces à longue distance issues des interactions de van der Waals qui sont toujours attractives entre des particules identiques c'est-à-dire celles de la bentonite d'où une agrégation de ces particules, mais dans une suspension il existe un autre type de forces de nature répulsive qui ont tendance a stabiliser les suspensions des particules, ces forces sont dites forces électrostatiques sachant que les particules d'argile sont chargées négativement, ces charges de surface entraînent des répulsions à longue porté qui stabilisent la suspension.

L'adsorption du polymère (la gomme de xanthane) sur la surface des particules d'argile dépend de plusieurs facteurs ; l'un d'entre eux est la concentration du polymère dans la suspension, à faible concentration les chaînes de polymère s'applatissent sur la surface et l'apport de viscosité n'est pas ressenti, tandis qu en augmentant la concentration les chaînes du polymère auront tendance a former des boucles autour des particules d'argile donnant ainsi naissance a une floculation du système observé après une concentration de polymère de l'ordre de 0.05%.

8. Références bibliographiques.

[1] HERZHAFT B., «Les fluides de forage : un exemple de fluides complexes industriels », 36ème colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie (GFR 2001), Marne-la-Vallée France, 10-12 octobre 2001.

[2] Forage Rotary, « La boue de Forage », Edition Technip 1972.

[3] GARCIA C., PARIGO P., « *Boues de Forage*», Institut Français du Pétrole (I.F.P), société des éditions Technip, 1968.

[4] SIMON Jean-Luc, «Gomme xanthane : agent viscosant et stabilisant », Techniques de l'ingénieur, Réf F4300, 2001.

[5] Emmanuel ROUY, « formulation d'un gel oxydant à matrice organique applicable à la décontamination nucléaire : propriétés rhéologiques, acido-basiques et ozonolyse de la matrice », Thèse de

doctorat, université Montpellier ii, 2003

[6] JOZJA Nevila, «Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne », Thèse de doctorat, université d'orléans, 2003.

[7] P.F. Luckham, Sylvia Rossi. The colloidal and rheological propreties of bentonite suspensions. Adv. Colloid Interface Sci., 82, 43-92 (1999)

[8] A.Besq, C. Malfoy, A. Panet, P. Monnet, D. Righi. Physicochemical characterisation and flow propreties of some bentonite muds. Appl. Clay Sci., 23, 275-286 (2003)

[9] O. M'bodj, N. Kbir Ariguib, M. Trabelsi Ayadi, A. Magnin. Plastic and elastic propreties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan, Journal of Colloid and Interface Sci. 273, 675-684 (2004).

L'empreinte "pont de polymère" sur le comportement rhéologique des mélanges bentonite-PEO.

Koblan Wilfried Ebagninin, Adel Benchabane et Karim Bekkour

Institut de Mécanique des Fluides et des Solides, UMR CNRS-ULP 7507 2, rue Boussingault 67000 Strasbourg (France)

Résumé : Des mesures granulométriques et rhéologiques ont été effectuées sur une suspension de bentonite de base (5%), sur des solutions aqueuses de Polyoxyde d'éthylène (PEO) et sur des mélanges bentonite-PEO (0,005 à 0,08% de PEO). L'étude rhéologique a révélé une augmentation drastique de la viscosité, de la contrainte seuil et des propriétés viscoélastiques de la suspension argileuse. Ainsi, les mesures granulométriques ont montré que ce changement est dû à une forte floculation. Elle s'accentue en augmentant la concentration du polymère. Dans ce cas, le PEO assure des interconnections entre les particules d'agile en rendant le système plus résistant au cisaillement.

Mots-clé : Bentonite, Polyoxyde d'éthylène, Rhéologie, Granulométrie.

1. Introduction

L'ajout de polymères à des suspensions argileuses est largement utilisé dans diverses applications, telles que les fluides de forage, la peinture, l'industrie cosmétique, etc. Par exemple, dans le cas des fluides de forage à base d'eau, où la bentonite est souvent employée, des polymères sont utilisés non seulement pour réduire la filtration mais aussi comme agent stabilisant, émulsifiant et lubrifiant. De ce fait, la mise en évidence du comportement rhéologique des systèmes bentonite–eau sans ou avec additif (polymère, surfactant, électrolyte) et de la nature des interactions particules argileuses-additifs, est indispensable. Cela a fait l'objet de nombreux travaux traitant l'influence de la concentration du polymère, le rapport argile/eau, la charge des particules d'argile, le pH, la température de la suspension ... [1-5].

La présente étude s'inscrit dans la suite de nos travaux menés sur des systèmes bentonite-polymères anioniques [5]. L'additif choisi dans la présente étude, également utilisé dans la formulation des fluides de forage, est le polyoxyde d'éthylène (PEO). Il s'agit d'un polymère non ionique de chaîne linéaire : $-[CH_2-CH_2-O]_n$ -.

Dans la littérature, on trouve de nombreux travaux sur des systèmes eau-argile-polymère neutre. En s'intéressant aux interactions particule-additif, les auteurs couplent souvent des mesures rhéologiques à des techniques physicochimiques (Diffraction des rayons X, spectrométrie infrarouge, etc.,) [1-4].

L'objectif de ce travail est d'une part d'étudier l'influence du PEO sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite et, d'autre part, de tenter de comprendre ce comportement macroscopique en s'intéressant à la distribution granulométrique des agrégats argileux (avant et après l'ajout de polymère).

2. Matériaux et appareillages

L'argile utilisée est une bentonite commerciale (VWR Prolabo). Le polymère, le Polyoxyde d'éthylène (PEO), est hydrosoluble, de masse moléculaire 400000 g/mol.

Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été mesurées à une température maintenue constante à 20° C, à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000). Les géométries de mesure choisies sont : plan-plan (6cm), pour les mélanges, et cône-plan (6cm, 1°) pour les solutions de polymère. Afin d'éviter les problèmes d'évaporation au cours des manipulations, le dispositif de mesure a été placé dans une ambiance saturée en vapeur d'eau. Les mesures granulométriques ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre (MALVERN Mastersizer 2000) pouvant mesurer des diamètres de particules compris entre 0,02 et 2000 µm.

3. Mode préparatoire

Pour étudier l'effet de l'ajout du PEO sur la rhéologie du système argile-eau, une suspension de bentonite (sans additif) et des mélanges bentonite-PEO à différentes concentrations ont été préparés. Le mode préparatoire a été établi dans des études antérieures pour obtenir des résultats reproductibles [5] : d'abord, on prépare une suspension de bentonite sans additif (*suspension de bentonite de base*) par dispersion de la poudre de bentonite dans de l'eau distillée avec une concentration de 5%. L'homogénéisation est obtenue par agitation magnétique en continu pendant 24 heures. La suspension de base servira de référence pour la comparaison avec les

mélanges argile-additifs. La préparation des mélanges eau-bentonite-polymère consiste à ajouter le PEO, à la concentration voulue, dans une suspension de bentonite de base (dispersée depuis 1heure). Le mélange est agité en continu pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur magnétique. Ainsi, toutes les mesures présentées dans cet article sont réalisées sur des mélanges âgés de 8 à 10 jours avec une histoire mécanique d'une heure d'agitation quotidienne après les 24 premières heures d'homogénéisation.

A noter qu'avant d'effectuer les mesures (rhéologiques et granulométriques), chaque suspension est systématiquement agitée magnétiquement pendant une heure.

Par ailleurs, on a montré dans la littérature que le pH d'une suspension argileuse est un paramètre qui détermine l'état structurel de la suspension. Donc un changement de pH modifiera la structure de la suspension et par conséquent, de son comportement macroscopique. De ce fait, nous avons contrôlé systématiquement le pH de nos suspensions : entre 9,3 et 10,5. Dans ce cas, les faces et les bords des particules argileuses sont chargés négativement [5].

4. Caractérisation rhéologique

Après la mise en place de l'échantillon (solution de polymère ou mélanges bentonite-PEO) sous la géométrie de mesure, on lui applique un précisaillement, de 10s⁻¹ durant 2 minutes, suivie par un repos de 2 minutes. Cette étape permet d'obtenir une meilleure homogénéisation des mélanges sous la géométrie de mesure.

4.1 Essais en écoulement

La figure 1 présente les rhéogrammes de la solution de PEO à différentes concentrations (de 0,5 à 3%). Tous les rhéogrammes ont été tracés en suivant la même rampe montante de contrainte (0,055 Pa/s). Nous remarquons une augmentation de la viscosité en fonction de la concentration de PEO, ce qui caractérise généralement les solutions de polymères. Ce comportement peut être décrit par le modèle de Cross :

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^m} \tag{1}$$

où η_0 est la viscosité à cisaillement nul, η_{∞} est la viscosité à cisaillement infini, et λ est un temps caractéristique de relaxation.

La figure 2 montre les courbes d'écoulement de la suspension de bentonite de base et des mélanges bentonite-PEO (de 0,005 à 0,08% de PEO). Nous observons que l'ajout de faibles concentrations de polymère change considérablement le comportement

rhéologique de la suspension de base. On note aussi l'apparition d'une contrainte seuil à partir de 0,01% de PEO, ce qui montre que la nature structurale des mélanges est très différente de la solution de PEO et de la bentonite de base. Dans ce cas, c'est le modèle de Herschel-Bulkley qui reproduit le mieux le comportement des mélanges :

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \tag{2}$$

où : k est la consistance et n l'indice d'écoulement.

Pour mieux comprendre la structure responsable des comportements rhéologiques et caractériser l'état des interactions argile-PEO, il est indispensable d'effectuer des mesures non destructives à faibles contraintes de cisaillement. Pour cela, des essais de fluage et d'oscillation ont été effectuées sur la bentonite de base, la solution de polymère et les mélanges bentonite-polymère à différentes concentrations de PEO.



Figure 1 : Rhéogrammes de la solution de PEO à différentes concentrations (0,5 à 3%).



Figure 2 : Rhéogrammes de la suspension de base et du mélange bentonite-PEO à différentes concentrations.

4.2 Essais viscoélastiques

Les essais de fluage ont été réalisés en appliquant des contraintes, suffisamment faibles pour rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire, pendant un temps T=10 minutes et en enregistrant l'évolution au cours du temps la complaisance élastique, $J(t) = \gamma(t)/\tau$. À t = T, la contrainte est ramenée instantanément à zéro et on mesure la recouvrance. Ces tests ont été complétés par des essais dynamiques où on a mesuré les modules d'élasticité G' et visqueux G'' dans une plage de fréquences comprises entres 4.10^{-2} et 10 Hz. Les contraintes appliquées sont de 0.012 Pa pour la bentonite de base et de 0,1 à 3 Pa pour les mélanges.

D'une part, pour les solutions de polymère, on remarque l'apparition des propriétés viscoélastiques à partir de 1% de PEO (nous ne présentons pas ici ces résultats). D'autre part, on présente, sur les figures 3 et 4, l'effet du PEO sur les propriétés viscoélastiques de la bentonite de base et des mélanges bentonite-polymère. On remarque une importante diminution de la complaisance J avec la concentration du PEO. Dans la même logique, les modules de conservation G' et de perte G'' sont peu affectés par la fréquence et augmentent remarquablement avec la concentration du PEO, ce qui indique une augmentation drastique de la viscoélasticité de la bentonite de base avec l'ajout de PEO (fig. 3, 4).

Pour tenter d'interpréter ce changement rhéologique, des mesures granulométriques sur la bentonite de base et les mélanges bentonite-polymère (0,005 à 0,08% de PEO) ont été effectués.



Figure 3 : Fluage de la suspension de base et des mélanges bentonite-PEO à différentes concentrations.



Figure 4 : Module de conservation G' et de perte G" pour la suspension de base et les mélanges bentonite-PEO.

5. Mesures granulométriques

La distribution granulométrique des particules de la suspension de bentonite de base et des mélanges bentonite-polymère (0,005 à 0,08% de PEO) est reproduite sur la figure 5. Les figures (a) et (b) montrent que les quatre mesures, effectuées successivement, décrivent la même distribution granulométrique. Cela prouve que le protocole de mesure choisi permet d'assurer des résultats reproductibles, d'où l'utilisation d'une distribution moyenne (M) pour comparer les différentes courbes granulométriques (fig.5.c). On remarque sur la figure 5 (c) que l'ajout du PEO à la suspension de base provoque l'apparition d'une nouvelle gamme de particules de tailles supérieures à celles de la suspension de base.

On remarque également que le pourcentage volumique de ces nouvelles grandes particules augmente avec la concentration de polymère. Il s'agit donc des mêmes particules (bentonite de base) interconnectées par les chaînes polymériques du PEO. Plus la concentration du polymère augmente, plus le réseau formé par les particules interconnectées est dense, ce qui explique la distribution granulométrique observée sur la figure 4 (c) et la forte résistance au cisaillement observée lors des tests d'écoulement (fig. 2) et des tests dynamiques (fig. 3 et 4).

Le type d'interaction qui est à l'origine de cette interconnexion entre les particules est l'adsorption. C'est un phénomène physique permettant la fixation du polymère sur les particules argileuses. De façon générale, les polymères s'adsorbent par des interactions de type Van Der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou par la création de liaisons hydrogène [6, 7]. L'adsorption de polymères sur les surfaces d'argile conduit généralement



Figure 5 : Distribution des tailles des particules pour la suspension de base et les mélanges benntonite-polymère avec (0,005 à 0.08% de PEO).

à un système stérique stable ou à une floculation par ponts ce qui a des conséquences sur la rhéologie et la stabilité du système [8]. Dans le cas de macromolécules neutres, la fixation à la surface argileuse serait majoritairement due à la création de liaisons hydrogène. D'autres liaisons de type Van Der Waals sont également envisagées [1], ce qui est aussi le cas des mélanges bentonite-PEO. Il est connu dans la littérature que lorsque un polymère à longues chaînes, tel que le PEO, est ajouté à des suspensions colloïdales, ces molécules s'adsorbent simultanément sur deux ou plusieurs surfaces de particules. Cela forme ce que l'on appelle une floculation par pont de polymère, causant une augmentation de la viscosité du système colloïdal [1].

L'originalité de notre contribution réside dans le bon choix d'un protocole de mesures granulométriques reproductibles permettant de mettre en évidence ces liaisons ponts -formant des floculats- assurées par le polymère (PEO). A noter que contrairement à ce qui est observé sur des systèmes argile-polymère anionique [5], le polymère neutre peut s'introduire entre les feuillets des particules argileuses [9], ce qui est généralement un paramètre supplémentaire à mettre en considération pour la compréhension de la réponse macroscopique des mélanges eau-bentonite-polymère non ionique [1-4].

6. Conclusion

Dans la présente étude, nous avons étudié l'effet de l'addition du polyoxyde éthylène (PEO), polymère non ionique, sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite de base (5%). Des mesures rhéologiques en écoulement et en dynamique ont permis d'établir que le PEO, et à des faibles concentrations (0,005 - 0,08%), permet de doper la viscosité, la contrainte seuil et la viscoélasticité de la suspension de base. Cette réponse rhéologique, fortement viscoélastique, est attribuée à la formation d'une structure en réseau, qui se manifeste par le pont de polymère entre les particules d'argile. On a montré qu'un bon choix de protocole de mesures granulométriques peut être déterminant dans la mise en évidence de ces liaisons ponts. Cela semble évident en observant la distribution des tailles moyennes des particules des mélanges benntonite-polymère (de 0 à 0.08% de PEO).

Références

[1] Luckham, P.F. and S. Rossi, Adv. Colloid Interface Sci., 82, 43-92 (1999).

[2] Rossi, S., P.F. Luckham, N. Green, and T. Cosgrove, 215, 11-24 (2003).

[3] Rossi, S., P.F. Luckham, and T.F. Tadros, 215, 1-10 (2003).

[4] Alemdar, A., N. Oztekin, N. Gungor, O.I. Ece, and F.B. Erim, Colloids Surf. A, 252, 95-98 (2005).

[5] Benchabane, A. and K. Bekkour, Rheol. Acta, 45, 425-434 (2006).

[6] Israelachvili, J., *Intermolecular and surface forces*. 1992: Academic Press, London, second edition.

[7] Tadros, T., Adv. Coll. Int. Sci., 104, 191-226 (2003).

[8] Chang, S.H., R.K. Gupta, and M.E. Ryan, J. Rheol., 36, 273-287 (1992).

[9] Isci, S., E. Günister, Ö.I. Ece, and N. Güngör, Mater. Lett., 58, 1975-1978 (2004).

Étude de la viscosité des mousses de bruts lourds

P. Abivin¹, I. Hénaut¹, J.-F. Argillier¹ et M. Moan²

¹Institut Français du Pétrole, 1&4 avenue de Bois Préau 92852 Rueil-Malmaison ²Université de Bretagne Occidentale, 6 avenue Le Gorgeu 29238 BREST Cedex 3

Résumé : La diminution des ressources de pétrole conventionnel et l'augmentation du prix du baril tendent les producteurs à orienter la recherche vers l'exploitation de bruts difficiles. Parmi ceux-ci, les bruts lourds, caractérisés par leur forte viscosité, constituent des réserves de pétrole abondantes. Lors de leur production, ils peuvent avoir l'aspect d'une mousse que l'on nomme "foamy oil" : lorsque le brut subit une dépressurisation, certains éléments légers qu'il contient peuvent passer à l'état gazeux sous forme de bulles. L'influence de ces bulles sur les propriétés d'écoulement est encore mal comprise. Différentes études prédisent soit une remontée, soit une baisse de la viscosité avec leur apparition. Une étude a alors été entreprise pour comprendre le comportement des foamy oils à l'aide de mesures rhéologiques. Une mousse a été créée en dépressurisant un brut dans la cellule d'un rhéomètre à contrainte imposée. La taille des bulles ainsi formées a été caractérisée par des observations au scanner X. Ce procédé a permis d'observer une remontée de la viscosité en régime oscillatoire avec la formation des bulles. En nous basant sur des modèles rhéologiques simples de suspensions et des modèles de cinétique de formation de bulles, nous avons pu modéliser cette remontée. Sous cisaillement, nous avons observé, en revanche, une diminution de la viscosité. Ce comportement, déjà observé pour des mousses de fluides visqueux, semble dû à la déformation des bulles.

Mots-clé : mousse, huiles lourdes, viscosité, modèle cinétique.

1. Introduction

Avec la diminution des ressources d'hydrocarbures conventionnels, les producteurs de pétrole orientent actuellement la recherche vers l'exploitation des bruts "difficiles". Les bruts lourds constituent notamment une réserve importante d'huile à condition de résoudre les problèmes techniques pour les récupérer. Ils se caractérisent en effet par une forte densité et une forte viscosité (comprise entre 0.1 et 100 Pa.s) qui rend leur production plus difficile que les huiles conventionnelles, bien moins visqueuses. Cette forte viscosité est notamment liée à la présence des asphaltènes [1], molécules les plus lourdes du brut.

Lorsque l'huile subit une dépressurisation, les éléments les plus légers tels que le méthane peuvent passer à l'état gazeux et former des bulles. Dans une huile conventionnelle, ces bulles coalescent rapidement pour former une phase gazeuse libre. Dans un brut lourd. la séparation de phase est considérablement ralentie et les bulles restent dans l'huile pour former une mousse, ou, plutôt, une dispersion de bulles dans l'huile, la fraction volumique de gaz étant généralement faible (inférieure à 20%). Ces mousses sont régulièrement rencontrées lors des opérations de séparations huile/gaz et posent notamment des problèmes sur les plateformes offshore, où les cadences sont élevées et l'espace limité [2]. Lors de la production froide, qui consiste à pomper directement l'huile lourde du réservoir, le brut subit également des dépressurisations qui entraînent la formation de bulles.

On observe qu'en sortie de puits, le brut lourd ainsi produit peut avoir l'aspect d'une mousse au chocolat. Il semble que la présence de bulles soit une des explications des forts rendements observés [3]. Cependant, leurs effets sur les propriétés rhéologiques du brut sont encore peu connus.

Smith [4] postula en premier que l'apparition de bulles puisse entraîner une baisse de la viscosité de l'huile expliquant les forts rendements observés lors de la production froide. Cette hypothèse est reprise par Claridge et Prats [5]. Ils proposent que des éléments de l'huile tels que les asphaltènes se fixent sur la surface des bulles. La concentration en asphaltènes dans la phase continue diminue et sa viscosité est ainsi plus faible, entraînant une baisse de la viscosité globale de la mousse. Cependant, des études menées sur des huiles lourdes moussantes ont tenté d'en mesurer la viscosité et ont montré une augmentation de la viscosité avec la formation de bulles [6,7]. Ces travaux ont été effectués en milieu poreux et encore peu d'études concernent le comportement rhéologique des huiles lourdes moussantes en masse.

Le but de cette étude est de caractériser l'impact des bulles sur le comportement rhéologique d'une huile lourde moussante. Tout d'abord, nous exposerons notre procédé expérimental utilisant un rhéomètre équipé d'une cellule sous pression. Des visualisations au scanner X nous ont permis de nous assurer de la présence de bulles. Nos résultats expérimentaux exposés ensuite montrent deux comportements différents : une hausse de la
viscosité en régime oscillatoire et un maintien à une faible viscosité sous cisaillement. Enfin, dans une dernière partie, nous proposons un premier modèle de viscosité pour les foamy oils dans le cas de bulles sphériques.

2. Procédé expérimental

Nous avons utilisé les rhéomètres MCR501 d'Anton Paar et AR2000 de TA Instruments, chacun équipé d'une cellule sous pression (jusqu'à 150 bars) régulée en température. La pression est appliquée par un ciel gazeux sur le fluide. Pour les mesures rhéologiques, nous avons utilisé une géométrie à ailettes afin de limiter les problèmes de glissement et d'assurer un bon mélange.

L'huile est d'abord saturée en gaz dissous à une certaine pression. La présence de gaz dissous abaisse la viscosité de l'huile. Nous avons ensuite appliqué à cette huile une dépressurisation instantanée jusqu'à la pression atmosphérique. Tout au long du processus de formation des bulles, nous avons suivi la viscosité du mélange jusqu'à leur échappement complet vers le ciel gazeux.

3. Résultats expérimentaux

Nous avons appliqué le procédé à une huile lourde du Venezuela. Le brut est saturé à 90 bars sous azote puis dépressurisé jusqu'à la pression atmosphérique. Lors de la dépressurisation, les mesures ont été effectuées en mode oscillatoire (2% de déformation, 5 Hz) afin de ne pas gêner l'évolution des bulles dans le milieu. Les résultats sont donnés en Fig.1.

Cette figure montre la réaction de l'huile sans gaz dissous et de l'huile vivante (gazée) après la dépressurisation. La viscosité de l'huile sans gaz dissous diminue brusquement avec la dépressurisation mais se stabilise rapidement. Cette chute de viscosité est due à la piezodépendance classique de la viscosité d'un fluide. La réaction de l'huile gazée peut être décrite en trois phases : une baisse violente due à la chute de pression, une remontée rapide de la viscosité (Fig 1.a) puis plus lente jusqu'à la valeur de l'huile sans gaz (Fig 1.b). L'équilibre est atteint environ 60 heures après la dépressurisation.

Pour s'assurer de la présence de bulles après la dépressurisation, nous avons effectué des observations au scanner. Les prises de vue présentées en Fig.2 ont été effectuées sur le brut vénézuelien au repos à température ambiante. Après la dépressurisation, nous observons bien l'apparition de nombreuses bulles sphériques qui semblent grossir lors des premières minutes. Après 20 minutes, les plus grosses se sont échappées dans le ciel gazeux, mais de nombreuses bulles d'environ 1 mm de diamètre restent présentes plusieurs heures après la dépressurisation. Il faut noter que la résolution du scanner ne nous permet pas

de distinguer les bulles de diamètre inférieur. Selon ces visualisations, la nucléation semble progressive. Les bulles continuent à se former pendant plusieurs heures au fond de la cellule.



Fig. 1 : Comparaison d'huile gazée et d'huile sans gaz dissous subissant une dépressurisation de 90 bars à la pression atmosphérique pendant les premières minutes (a) et à long terme (b). Cas d'une huile lourde vénézuelienne.



Fig. 2 : Coupes du fond de la cellule du rhéomètre effectuées par un scanner X à pression atmosphérique et température ambiante sur l'huile vénézuelienne. (a): avant la dépressurisation, (b): t=4 minutes, (c): t=10min, (d): t=23 min, (e): t=33 min, (f):t=130 min et (g): t=18 heures.

La remontée de viscosité observée Fig.1 peut être liée à trois phénomènes parallèles: l'appauvrissement de la matrice en gaz dissous, la présence des bulles et leur échappement vers le ciel gazeux. L'apparition de bulles entraîne en effet une augmentation de la viscosité, si on considère les modèles classiques de suspensions. Plusieurs études menées sur des fluides visqueux tels que les magmas [8] ou les polymères fondus [9] montrent cependant que l'apparition de bulles peut entraîner une diminution de la viscosité de la mousse lorsque le cisaillement est suffisant. Rust et Manga [8] expliquent cette chute de la viscosité par la dissipation d'énergie due à la déformation des bulles. Ce comportement est lié à la grande différence de viscosité entre la phase continue et la phase dispersée. La déformation appliquée à la mousse est en partie absorbée par la déformation des bulles. Ils lient ce phénomène au nombre capillaire Ca :

$$Ca = \frac{\eta_0 r \dot{\gamma}}{\sigma} \tag{1}$$

où r est le rayon de la bulle, η_0 la viscosité de la phase continue et σ la tension superficielle. Le nombre capillaire est le rapport des effets visqueux, qui tendent à déformer la bulle, sur la tension superficielle, qui tend à en restaurer la sphéricité. Lorsque Ca>>1, la bulle est déformée et la viscosité de la mousse diminue. Lorsque la bulle n'est pas déformée, ils observent que la viscosité augmente avec la présence des bulles. Pour la mesure précédente (Fig.1), nous nous sommes placés en régime oscillatoire pour que les bulles ne se déforment pas. Nous vérifions que, dans notre cas, la présence de bulles entraîne une augmentation de la viscosité de la mousse.



Fig. 3 : Dépressurisation d'une huile lourde canadienne saturée en méthane à 50 bars. Comparaison entre une mesure de viscosité sous cisaillement (Ca>1) et en régime oscillatoire (Ca<1).

Afin de mieux comprendre l'effet de la déformation des bulles sur la viscosité, nous avons effectué une dépressurisation sous cisaillement. En conditions réelles, le brut est en effet soumis à un cisaillement lors de son transport et de sa production. Nous avons saturé une huile lourde canadienne à 50 bars en méthane puis appliqué une dépressurisation instantanée. La Fig.3 montre la comparaison entre une mesure en régime oscillatoire et une mesure sous cisaillement $(50s^{-1})$. En régime oscillatoire, la viscosité remonte jusqu'à la valeur de l'huile dégazée. En revanche, sous cisaillement, la viscosité se stabilise à une valeur inférieure à la viscosité de l'huile sans gaz dissous.



Fig. 4 : Photo de bulles déformées sous cisaillement dans une huile transparente de même viscosité que l'huile lourde canadienne. L'indicateur noir mesure 1 mm.

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette viscosité plus faible :

- A nombre capillaire élevé, la déformation des bulles (Fig.4) peut entraîner une baisse de la viscosité. De plus, le cisaillement peut ralentir la remontée et le dégagement des bulles. Leur effet sur la viscosité est donc maintenu plus longtemps, d'où la stabilité de la mesure à une valeur inférieure à celle attendue.
- Le cisaillement peut entraîner un retard lors de la nucléation. Les contraintes imposées sur les surfaces des *nuclei* sont trop fortes et les empêchent d'atteindre une taille critique permettant leur croissance. La viscosité plus faible s'explique donc par un maintien d'une partie du gaz à l'état dissous. Cette explication est proposée par Reguera et Rubi [10], mais est réfutée par Favelkius *et al.* [11] et Lee [12], pour qui le cisaillement favorise la nucléation.

3. Modélisation

Nous avons tenté de modéliser la viscosité d'une huile lourde gazée subissant une dépressurisation. Le modèle suivant n'est valable pour l'instant que dans le cas de bulles sphériques. Il tient compte des paramètres suivants: la pression, la quantité de gaz dissous et la présence de bulles. Il est basé sur l'évolution de la quantité de gaz à l'état dissous, sous forme de bulles ou désengagée de la phase continue et leurs différents rôles sur la viscosité de la mousse. Nous avons désigné par n_0 la quantité de gaz dissous, n_B le gaz à l'état de bulle et n_G la quantité de gaz désengagée de l'huile.

L'influence de la pression sur la viscosité est exponentielle [13] et le coefficient de piezodépendance κ est donné par :

$$\kappa = \frac{d\ln(\eta)}{dp} \tag{2}$$

Le rôle de la quantité de gaz dissous sur la viscosité est pris en compte par un modèle utilisé classiquement pour les dilutions:

$$\ln \eta_o = \ln \eta_{DO} - K.n_o \tag{3}$$

où η_O et η_{DO} sont respectivement la viscosité de l'huile et la viscosité de l'huile sans gaz dissous. K est choisi pour s'ajuster avec les mesures effectuées lors de l'intégration du gaz dans l'huile.

Pour modéliser le rôle de bulles sphériques, nous avons utilisé en première approximation le modèle sphères dures pour prendre en compte leur effet sur la viscosité.

$$\eta_{LO} = (1 + 2.5\Phi)\eta_O \tag{4}$$

. . . .

où Φ est la fraction volumique de gaz et η_{LO} la viscosité de la mousse. Ce modèle n'est applicable que pour de faible quantité de gaz dissous.

Enfin, considérant que la nucléation est progressive, nous avons utilisé deux modèles cinétiques de premier ordre pour décrire l'évolution du gaz dans l'huile :

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\tau_B} n_O \tag{5}$$

$$\frac{dn_G}{dt} = \frac{1}{\tau_G} n_B \tag{6}$$

 τ_B et τ_G sont des paramètres ajustables qui sont déterminés à partir des courbes expérimentales.



Fig. 5 : Comparaison entre le modèle et les données expérimentales. Cas de l'huile lourde vénézuélienne.

Les résultats sont exposés en Fig. 5. Notre modèle correspond bien à nos données expérimentales et nous permet de caractériser la cinétique de la mousse par les temps ajustés τ_B et τ_G . Ce modèle a été utilisé pour plusieurs huiles lourdes de viscosités différentes [14]. Il sera développé pour permettre de rendre compte de l'effet de la déformation des bulles.

4. Conclusion

Cette étude nous a permis de mieux comprendre le rôle de l'apparition de bulles sur la viscosité d'une mousse de brut lourd. Lorsque celles-ci restent sphériques, la viscosité augmente jusqu'à la valeur de l'huile morte. Sous cisaillement, nous avons observé en revanche le maintien à une viscosité plus faible. Ce phénomène peut être à l'origine des forts rendements observés lors de la production froide de brut lourd. L'étude va être complétée par des caractérisations morphologiques de la mousse sous cisaillement. De plus, nous travaillerons à la prise en compte de l'effet du cisaillement dans notre modèle, qui donne de bons résultats dans le cas de bulles sphériques.

5. Références

[1] Hénaut, I., Barré, L., Argillier, J.-F., Brucy, F. et Bouchard, R. Rheological and Strucural Properties of Heavy Crude Oils in relation with their Asphaltene Content. *SPE* 65020 (2001).

[2] Zaki, N. N., Poindexter, M. K. et Kilpatrick, P. K. Factors Contributing to Petroleum Foaming. 2. Synthetic Crude Oils Systems. *Energy & Fuels*, 16, 711-717 (2002).

[3] Renard, G., Nauroy, J.-F., Deruyter, C., Moulu, J.-C., Sarda, J.-P., et Le Romancer, J.-F. Production Froide des Huiles Visqueuses. *Oil & Gas Science and Technology*, 55, 35-66 (2000).

[4] Smith, G. E. Fluid Flow and Sand Production in Heavy-Oil Reservoirs under Solution-Gas Drive. *SPE Prod. Eng.*, 1988.

[5] Claridge, E. L. et Prats, M. A Proposed Model and Mechanism for Anomalous Foamy Heavy Oil Behaviour. *Paper presented at the International Heavy Oil Symposium* in Calgary, Canada (1995).

[6] Bora, R. Cold Production of Heavy Oil : an Experimental Investigation of Foamy Oil Flow in Porous Media. Thèse de Doctorat, U. of Calgary, Calgary, Canada (1998).

[7] Albartamani, N. S. *Experimental Studies on "Foamy Oil" Phenomena*. Thèse de Doctorat, U. of Alberta, Canada (2000).

[8] Rust, A. C. et Manga, M. Effects of Bubble Deformation on the Viscosity of Dilute Suspensions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 104, 53-63 (2002).

[9] Tuladhar, T. R. and Mackley, M. R. The Development of Polymer Foam Microstructure: Experimental Observations and Matching for Polystyrene Foams using different Blowing Agents. *Proc.* 7th World Congress of Chemical Engineering, 10-2005, Glasgow, Scotland (2005).

[10] Reguera, D. et Rubi, J. M.. Homogeneous nucleation in inhomogeneous media II: nucleation in shear flow. *J. of Chemical Physics*, 119, n°18 (2003).

[11] Favelkius M., Tadmor, Z. et Semiat, R. Bubble growth in a viscous liquid in simple shear flow, *AIChE Journal*, 45, 691-695 (1999).

[12] Lee, S. T. A fundammental study of foam devolatization, *Polymer Devolatization, R. J. Albalak, ed Dekker, New-York* (1996).

[13] Bair, S., Liu, Y., Wang, Q. J. The Pressure-Viscosity for Newtonian EHL Film Thickness With General Piezoviscous Response. *J. of Tribology*. 128 (2006).

[14] Abivin, P., Hénaut, I. Argillier, J.-F. et Moan M. Viscosity Behavior of Foamy Oil: Experimental Study and Modeling. *Petroleum Science and Technology* (2006), to be published.

Système modèle pour la prédiction de la mise en oeuvre des bétons frais

Thi Lien Huong Nguyen* - Nicolas Roussel* - Philippe Coussot **

* Laboratoire Central des Ponts et Chaussées ; ** Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil

Résumé : En étudiant la capacité à s'écouler des bétons à l'état frais pour prédire la mise en œuvre du matériau sur chantier, nous sommes face à un écoulement à surface libre d'un fluide à seuil chargé en particules au sein d'obstacles constitués de barres d'acier. Nous proposons dans ce travail d'isoler et de traiter séparément les problèmes, en considérant un système modèle et en ajoutant graduellement des éléments de complexité: i) Ecoulement d'un fluide à seuil dans un canal horizontal non ferraillé; ii) Ecoulement d'un fluide à seuil dans un canal horizontal non ferraillé; ii) Ecoulement d'un fluide à seuil dans un canal horizontal ferraillé. Dans la première phase, l'écoulement et l'arrêt d'un fluide à seuil dans un canal horizontal ferraillé. Dans la première phase, l'écoulement et les dimensions géométriques de l'écoulement au moment de l'arrêt a été proposée. Les profils prédits ont été corrélés avec des profils expérimentaux obtenus sur des suspensions de Carbopol Ultrez 10. L'approche analytique proposée peut donc prédire la capacité d'un fluide à seuil tel que le béton à remplir un coffrage horizontal non ferraillé. Dans une deuxième phase, une quantification de l'influence d'une grille élémentaire verticale sur l'écoulement en canal a été étudiée. Une perte de niveau de l'écoulement due à la présence de la grille a été observée systématiquement. Une corrélation analytique entre la perte de niveau locale de l'écoulement, le seuil d'écoulement du matériau et les caractéristiques géométriques du ferraillage a été proposée et validée par des résultats expérimentaux obtenus sur des suspensions de Carbopol.

Mots-clé : Rhéologie, seuil d'écoulement, canal horizontal, perte de niveau, Carbopol

1. Introduction

La caractérisation de la capacité à s'écouler des bétons à l'état frais afin de prédire la mise en œuvre du matériau sur chantier ou en usine de préfabrication a fait l'objet de nombreuses études durant la dernière décennie [1, 3, 6, 7]. Les difficultés à résoudre sont nombreuses : nous sommes face à un écoulement tridimensionnel à surface libre d'un fluide non-Newtonien au sein d'obstacles constitués par des barres d'acier. Si le phénomène de blocage des granulats au niveau des ferraillages est écarté dans un premier temps, une mauvaise mise en œuvre peut être causée par le comportement de fluide à seuil du béton. En effet, lorsque la contrainte de cisaillement devient égale ou inférieure à la valeur de seuil du matériau, le béton s'arrête de couler dans le coffrage. Si la densité d'armatures dans le coffrage est importante, le béton peut, à cause de son seuil, ne pas franchir certaines zones ferraillées. Par conséquent, pour prédire la capacité à s'écouler du matériau dans une géométrie connue telle que celle de dalles ou de poutres, il est nécessaire d'être capable de prédire ce phénomène en fonction de paramètres d'entrée comme le seuil d'écoulement du matériau ainsi que les caractéristiques géométriques du coffrage et des ferraillages.

Ce travail se focalise sur l'étude d'un système modèle simple consistant en un écoulement d'étalement à travers une grille élémentaire verticale en canal horizontal. La variation de la forme de l'écoulement au moment de l'arrêt en fonction de différents paramètres comme la contrainte seuil d'écoulement du matériau, la taille des barres d'acier et l'écartement entre deux barres peuvent nous fournir de précieuses informations sur le meilleur moyen d'améliorer la mise en œuvre du béton. Le problème a été traité en deux étapes. La première partie de ce travail consiste à étudier l'écoulement d'un fluide modèle en canal horizontal non ferraillé, puis l'influence de la présence d'une grille élémentaire verticale sur l'écoulement sera étudiée dans la deuxième partie.

2. Approche analytique

Les effets de l'inertie et de tension superficielle peuvent être supposés négligeables [3]. Nous considérons que le matériau testé est homogène et reste homogène au cours du temps (pas de ségrégation des particules ou, de manière générale, d'hétérogénéité induite par l'écoulement). Sa loi de comportement est de type Herschel-Bulkley.

Par ailleurs, au contact avec les parois (le fond et les parois latérales), le tenseur des contraintes se simplifie en un scalaire : une contrainte de cisaillement. En supposant que le matériau adhère aux parois, au moment de l'arrêt, la contrainte de cisaillement exercée sur ces couches limites atteint la valeur de seuil du matériau. Le bilan des forces exercées sur un élément infiniment court (Fig.1) peut être écrit. Il relie la masse volumique ρ et le seuil d'écoulement du matériau τ_0 , l'épaisseur de l'écoulement à l'arrêt h(x) à une abscisse x et la largeur l_0 du canal:

$$\rho gh(x)\frac{dh(x)}{dx} = -\tau_0 - 2\tau_0 \frac{h(x)}{l_0} \tag{1}$$

Plus de détails sur les calculs de ce cas pourront être obtenus dans [4].



Figure 1. Elément de matériau à l'équilibre

Si le matériau n'adhère pas aux parois latérales, l'équation (1) devient :

$$\rho gh(x)\frac{dh(x)}{dx} = -\tau_0 \tag{2}$$

Cette relation est similaire à la relation obtenue sur un écoulement d'étalement axisymétrique [1]. Selon le volume et le seuil d'écoulement du matériau testé, deux cas peuvent être observés: la longueur de l'écoulement Lpeut être inférieure ($L < L_0$) ou égale à la longueur du canal ($L = L_0$). Dans le cas où $L < L_0$, la relation suivante permet de prédire la longueur de l'écoulement lorsque le seuil du matériau est connu:

$$L = \frac{\rho g}{2\tau_0} h_1^2 \tag{3}$$

avec $h_1 = h(x = 0)$. Dans le cas où $L = L_0$, l'expression reliant les épaisseurs de l'écoulement à l'arrêt $(h_1 a)$ x = 0 et $h_2 a$ $x = L_0$) avec le seuil d'écoulement du matériau testé s'écrit :

$$L_0 = \frac{\rho g}{2\tau_0} \left(h_1^2 - h_2^2 \right)$$
 (4)

Dans les deux cas, h_1 est obtenue par intégration du volume testé.

3. Etudes expérimentales

Des suspensions de Carbopol Ultrez 10 [8] ont été utilisées comme fluides à seuil modèles (de seuils d'écoulement compris entre 9 et 140 Pa), qui ne présentent ni de caractère thixotrope ni d'évolution irréversible contrairement aux bétons.

Les expériences sont réalisées sans grille (écoulement de référence) puis avec une grille, pour différentes valeurs du seuil d'écoulement de matériau. Dans les deux cas, le protocole d'essai suivant est répété pour chaque mesure : Un volume de 6 litres de matériau est prélevé dans un seau pré-marqué. Le contenu du seau est vidé lentement

dans le canal horizontal. Deux minutes environ après l'arrêt de l'écoulement, l'épaisseur du dépôt est mesurée en utilisant une technique d'analyse d'image. Le canal utilisé (dimensions : longueur 40cm x hauteur 15cm x largeur 20cm) est constitué de plexiglas transparent de façon à visualiser la forme de l'écoulement. Le fond du canal est recouvert de papier rugueux imperméable ce qui crée une adhérence des suspensions de Carbopol au fond mais non pas sur les parois latérales. Des photos sont prises à travers une paroi latérale, un projecteur est posé de l'autre côté du canal pour obtenir de façon net le profil réel. La quantité de pixels est comptée pour obtenir les valeurs d'épaisseur à une position quelconque.

Le seuil d'écoulement des suspensions de Carbopol est mesuré expérimentalement à l'aide d'un viscosimètre HAAKE VT550 équipé d'une géométrie de type Vane (HAAKE FL10). La mesure suit la procédure décrite par Nguyen et Boger [5] avec une vitesse de rotation de 0,4 rad.min⁻¹.

Dans le cas du canal avec grille, des essais avec des grilles de différentes tailles de barre et de différents écartements entre deux barres ont été réalisés dans des conditions expérimentales identiques (même volume initial, même matériau).



Figure 2. Comparaison théorie-expérience cas canal sans grille. a) et b) Vue de profil expérimental depuis le bord du canal ; c) et d) Confrontation des profils expérimentaux et analytiques ; e) et f) Comparaison des valeurs expérimentales et analytiques de la longueur de l'écoulement à l'arrêt dans le cas $L < L_0$ (e) et du rapport h_2/h_1 dans le cas $L = L_0$ (f).

4. Résultats et discussions

4.1 Canal non ferraillé

Sur la figure 2, les profils de l'écoulement issus de l'approche analytique proposée précédemment sont comparés aux profils mesurés expérimentalement. L'écoulement s'écoule d'autant plus loin (cas $L < L_0$) ou est d'autant plus plat (cas $L = L_0$) que le matériau est fluide (faible seuil). Dans les deux cas présentés, nous pouvons constater que l'approche analytique reproduit correctement la forme de l'écoulement au moment de l'arrêt. La cohérence confirme la pertinence des hypothèses de l'approche (inertie négligeable, adhérence au fond mais glissement sur parois latérales, forme à l'arrêt dépendant uniquement du seuil du matériau). En conséquence, l'approche proposée permet de prédire la capacité d'un fluide à seuil à remplir un canal ou un coffrage non ferraillé en fonction des valeurs de seuil d'écoulement et de densité du matériau ainsi que du volume de matériau testé.

Il est à noter que le cas où le matériau adhère au fond et aux parois latérales a été étudié dans [4]. Les corrélations entre la forme de l'écoulement à l'arrêt avec les caractéristiques du matériau et du canal ont été validées avec succès par des résultats expérimentaux obtenus sur des suspensions de filler calcaire.

4.1 Canal ferraillé

Une perte de niveau (d'épaisseur) dans le profil à l'arrêt est constatée systématiquement au niveau de la grille. Cette perte de niveau locale due à la grille est mesurée expérimentalement sur le profil réel tiré des images numériques telle que celle présentée sur la figure 3.



Figure 3. Vue de profil depuis le bord du canal.

En distinguant la "perte de niveau naturelle" (cas sans grille), la perte de niveau due au ferraillage élémentaire peut être calculée comme la différence entre la perte de niveau totale mesurée expérimentalement et la perte de niveau naturelle. La figure 4 rassemble les valeurs expérimentales de perte de niveau locale des écoulements (dh_{fer}^{exp}) dues à différentes grilles. Les légendes à droite donnent le diamètre *a* d'une barre et écartement δ entre deux barres (en millimètre).

La variation locale de niveau augmente avec le seuil d'écoulement τ_0 du matériau. De plus, cette différence est d'autant plus grande que l'écartement entre les barres d'acier du ferraillage est faible et que le diamètre d'une barre est élevé (Figure 4). Par ailleurs, une relation quasi linéaire entre la perte de niveau de l'écoulement due au

ferraillage et le rapport de seuil sur densité $(\tau_0/\rho g)$ du matériau peut être observée pour chacune des grilles.



Figure 4. Perte de niveau locale expérimentale en fonction du rapport de seuil d'écoulement sur densité du matériau.

Ceci n'est pas surprenant si l'on considère que la variation de niveau (ou d'épaisseur) de l'écoulement localisée à la grille crée un gradient de pression local proportionnel à $\rho g dh_{fer}$. Ce gradient de pression génère une contrainte de cisaillement entre les barres d'acier. Lorsque le matériau s'arrête de s'écouler, c'est parce que cette contrainte de cisaillement est devenue égale au seuil d'écoulement du matériau. Considérons un ferraillage de diamètre *a* et d'écartement entre les barres δ ; à l'arrêt de l'écoulement, le bilan des forces exercées sur un élément de volume entre deux barres donne :

$$\delta \times dh_{fer} = \frac{\tau_0}{\rho g} f(a) \tag{5}$$

avec dh_{fer} et δ en m, τ_0 en Pa, ρ en kg/m³



Figure 5. Perte de niveau locale multipliée par écartement entre deux barres en fonction du seuil d'écoulement addimensionnel.

et où f(a) est une fonction du diamètre a des barres d'acier. Sachant qu'un fluide Newtonien (de seuil nul) ne présente aucune perte de niveau, traçons maintenant les valeurs de $\delta \times dh_{fer}$ en fonction de $\tau_0/\rho g$. La figure 5 montre une relation quasi linéaire pour chaque taille de barre d'acier constituant la grille qui nous permet d'écrire :

$$f(a) = \alpha a \tag{6}$$

où α est un facteur géométrique à déterminer. Les valeurs de la fonction f(a) sont calculées selon la formule (5) et tracées dans la figure 6.



Figure 6. Variation de f(a) en fonction du diamètre des barres

Les résultats représentés sur la figure 6 permettent de déterminer $\alpha = 5,4$. Sur la figure 7, les valeurs de perte de niveau locale dh_{fer} issues de l'approche analytique sont comparées aux données obtenues expérimentalement sur différents matériaux de très fluide à très ferme à travers différentes grilles. La corrélation est satisfaisante et confirme les hypothèses utilisées pour analyser le problème (inertie négligeable, tension superficielle négligeable, adhérence au fond et aux barres d'acier mais glissement sur parois latérales, forme finale uniquement dépendante du seuil).

5. Conclusions

Nous avons pu montrer dans ce travail que nous disposions d'une corrélation quantitative très correcte entre forme finale et seuil de contrainte du matériau pour les écoulements en canal horizontal. D'une part, nous sommes capables maintenant de prédire la capacité d'un fluide à seuil homogène à remplir un coffrage horizontal sans grille. D'autre part, dans le cas de canal ferraillé, l'influence de la présence d'une grille élémentaire sur l'écoulement en canal a été considérée. Différentes configurations d'obstacles ont été étudiées ce qui permet de proposer une approche pour prédire la perte de niveau locale de l'écoulement en fonction des paramètres d'entrée tels que le seuil et la densité du matériau et les caractéristiques géométriques de la grille.



Figure 7. Perte de niveau locale due à une grille. Comparaison entre solution théorique et mesures expérimentales.

L'extension du modèle proposé au cas d'assemblages de ferraillages élémentaires constitue la suite de ce travail. De nouveaux essais expérimentaux sont nécessaires. Le but final de cette étude est de prédire la capacité d'un fluide à seuil à remplir un coffrage réel en fonction du seuil d'écoulement du matériau et des caractéristiques des ferraillages. Dans une troisième partie, des billes de verre seront ajoutées aux suspensions de Carbopol pour étudier les conditions de blocage des plus gros grains du béton au passage des ferraillages.

Références

[1] Bartos P.J.M., Sonebi M., Tamimi A.K., *Workability and Rheology of Fresh Concrete: Compendium of Tests*, State-of-the-Art Report of RILEM Technical Committee 145-WSM, RILEM Publications, France.

[2] Roussel, N., Coussot, P. "Fifty-cent rheometer" for yield stress measurements: from slump to spreading flow. *J. Rheol.*, 49 (3), 705-718 (2005).

[3] Roussel, N., Coussot, P. Ecoulements d'affaissement et d'étalement : modélisation, analyse et limites pratiques. *Revue Européenne de Génie Civil*, 10 (1), 25-44 (2006).

[4] Nguyen, T.L.H., Roussel, N., Coussot, P. Correlation between L-box test and rheological parameters of a homogeneous yield stress fluid. *Cem. Concr. Res.*, In Press, Corrected Proof, Available online (2006).

[5] Nguyen, Q.D., Boger, D.V. Direct yield stress measurement with the vane method. *J. Rheol.*, 29 (3), 335-317 (1985).

[6] Murata J., "Flow and deformation of fresh concrete», *RILEM Materials and Structures*, vol. 98, 1984, p. 117-129.

[7] Tatersall G.H., Banfill P.G.F. *The Rheology of Fresh Concrete*. (Pitman, London, 1983).

[8] Noveon Inc, 2001

Modélisation du comportement rhéologique en fluage du béton de fibres métalliques

K.CHAHOUR¹, S. KACI²

¹Université Mouloud MAMMERI, Tizi-Ouzou, Algérie, e-mail : chahour.kahina@caramail.com ²Université Mouloud MAMMERI, Tizi-Ouzou, Algérie, e-mail : kaci_salah@yahoo.fr

RESUME : La prédiction des déformations différées est d'une très grande importance pour l'étude de la durabilité et de l'aptitude au fonctionnement à long terme des structures en béton. En effet, elles peuvent être à l'origine de la fissuration, de pertes de précontrainte, de redistribution des contraintes et même, quelque fois, de la ruine de l'ouvrage. Ces déformations sont principalement causées par le fluage. A cet effet, un programme expérimental sur les essais de fluage du béton de fibres métalliques, a été réalisé au sein de notre laboratoire. Afin de mieux connaître le comportement à long terme de ce composite, une étude de la modélisation s'avère nécessaire et indispensable. Cet article s'attache à transcrire sous forme d'une modélisation. 10 comportement du béton de fibres métalliques vis-à-vis du fluage, en utilisant une approche théorique. Pour cela, nous prendrons le soin de caler le modèle théorique sur le modèle expérimental obtenu, à l'aide d'une analyse mathématique basée la méthode d'Inokuchi.

Mots - clés : Béton, Fibres métalliques, Fluage, Modèle généralisé de Kelvin-Voigt, Approche théorique

1-Introduction:

Nous proposons, dans ce travail, une modélisation, par une approche mathématique du comportement viscoélastique du béton de fibres métalliques, tout en précisant la fonction d'état rhéologique du matériau. Le modèle ainsi proposé est validé à l'aide d'une confrontation d'une approche théorique avec les résultats expérimentaux obtenus. Cette approche a pour objectif de valider le modèle à l'échelle constitutive de la matière, et de prédire alors, le comportement des structures en béton de fibres à long terme.

Pour mieux cerner le comportement à long terme de ce matériau, un essai de fluage s'est étalé sur une durée de 30 jours (720 heures), sur le béton de fibres métalliques BCR 40/1.5 dosé à 0.5 % et sous un chargement égal à 30 % de la contrainte de rupture. Cet essai a été réalisé selon les normes américaines ASTM C512-87 [01]. Les fibres utilisées sont des fibres métalliques provenant des chutes d'ustensiles de cuisine provenant de l'entreprise nationale BCR (Boulonnerie, Coutellerie, Robinetterie) sise à Bordj-M'nael (Wilaya de Boumerdes, Algérie). Ces fibres sont en acier inoxydable, de forme légèrement courbe, rubanées (d'une épaisseur de 1,5 mm) et de largeur moyenne égale à 4 mm. Les déformations de fluage ainsi obtenues, en fonction du temps, sont représentées sur la figure 1.



Figure 1 : Déformations de fluage du béton de fibres BCR 40/1.5 (dosage 0.5 %) [02]

2. Choix du modèle viscoélastique :

Le comportement différé du béton de fibres dans notre étude, étant du type viscoélastique linéaire, le modèle analogique le représentant sera formé exclusivement de ressorts linéaires et d'amortisseurs visqueux.

De nombreux modèles rhéologiques proposés dans la littérature [03], notamment, pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus à partir des essais de fluage, celui qui est indiqué est le modèle généralisé de Kelvin-Voigt. En effet, celui-ci, permettant de décrire correctement le comportement en fluage du béton, conduit à une expression simple de la fonction caractéristique de viscoélasticité qui est la fonction fluage.

3. Description du modèle de fluage :

Le modèle généralisé de Kelvin-Voigt, illustré sur la figure 2, est formé par une association en série de (n) cellules simples de Kelvin-Voigt et d'un ressort linéaire. Le comportement viscoélastique du matériau sera représenté par les branches de Kelvin-Voigt formées par un assemblage en parallèle d'un ressort et d'un amortisseur. Les ressorts de complaisances (J_0^e) représentant l'asymptote à l'infini de la fonction fluage, tiennent compte de l'état solide du matériau.

Le nombre de cellules à prévoir caractérise le taux de viscoélasticité du matériau étudié, il sera identifié lors de l'approche théorique des résultats expérimentaux des essais de fluage.



Figure 2: Modèle généralisé de Kelvin-Voigt [03]

4. Approche analytique du modèle rhéologique :

Nous avons effectué une approche analytique du comportement unidimensionnel du composite à l'aide du modèle généralisé de Kelvin-Voigt [02]. Cette approche est réalisée sur la courbe représentant la fonction fluage (fig.3). En effet, à l'issue des essais de fluage que nous avons réalisés, nous avons constaté que le comportement du matériau étudié était du type viscoélastique linéaire, c'est-à-dire qu'il satisfait au principe de superposition de Boltzman, la fonction fluage est donc obtenue directement à partir de la courbe représentant l'évolution des déformations de fluage en fonction du temps.

La fonction fluage du modèle généralisé de Kelvin-Voigt associé à un solide, est donnée sous la forme suivante :

$$f(t) = J_o + \sum_{i=1}^{n} J_i (1 - e^{-t/\theta_i})$$

Avec :

 (J_o, J_i, θ_i) : les paramètres du modèle viscoélastique J_o : complaisance instantanée du modèle n : nombre de cellules de Kelvin-Voigt θ_i : temps de retard du i^{ème} solide de Kelvin-Voigt





A/ Analyse mathématique D'INOKUCHI :

Vu que nous disposons de la fonction fluage en fonction du temps, à partir d'une analyse mathématique, nous avons déterminé les valeurs des différents paramètres du modèle viscoélastique ainsi que le nombre de cellules. Cette analyse a été effectuée au moyen de la méthode d'Inokuchi [03].

Compte tenu de l'état solide du matériau, l'asymptote de la courbe à l'infini est horizontale, car les déformations différées se stabilisent au cours du temps.

Les valeurs de la complaisance initiale (J_o) et de la complaisance totale (J_o^e) se mesurent aisément sur le graphe, puisque (J_o) est l'ordonnée à l'origine de la courbe et (J_o^e) est le point d'intersection entre l'asymptote à la courbe et l'axe des ordonnées.

Soit Q (t) la distance, à l'instant t, entre l'asymptote à la courbe et cette dernière :

. /

$$Q(t) = \sum_{i=1}^{J} J_i e^{-\frac{t}{\theta_i}}$$

Pour i =1, nous avons :

$$Q(t) = J_0^e - f(t) = J_0 + J_1 - J_0 - J_1(1 - e^{-t/\theta_1}) = J_1 e^{-t/\theta_1}$$

Soit alors : $\theta_1 = \eta_1 J_1$, le plus grand des temps des retards des solides de Kelvin-Voigt. Pour t suffisamment grand, il est clair que :

$$Q(t) = J_1 e^{-t/\theta_1}$$

Si bien que :

$$LnQ(t) = Ln(J_1) - \frac{t}{\theta_1}$$
 pour t suffisamment grand.

Si l'on trace le graphe de Ln Q (t) en fonction du temps, en relevant graphiquement les valeurs de Q(t) à différents instants t (fig. 4), on extrapole la partie linéaire jusqu'à t = 0 et on obtient : Ln J₁: ordonnée à l'origine.

 $\theta_1 = \eta_1 J_1$: inverse changé de signe de la pente de l'asymptote.



fonction du temps

D'après le graphe obtenu, nous constatons que Ln Q(t) est assimilé à une droite, le matériau ne contient donc qu'un seul solide de Voigt dont les paramètres sont comme suit :

La complaisance élastique du modèle généralisé de Kelvin-Voigt : $J_e^o = 300 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ La complaisance du premier solide de Kelvin-Voigt : $J_1 = 181, 2 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ Le temps de retard de la première branche du modèle : $\theta_1 = 9600 \text{ mn}$

B/ Représentation par le modèle à une branche :

Pour le modèle à une cellule, l'équation du fluage devient sous la forme discrète suivante :

$$f(t) = J_0 + J_1 (1 - e^{-t/\theta T})$$

Avec :

 $\theta_1 = \eta_1.J_1$: temps de retard du premier solide de Kelvin-Voigt.

Le modèle analogique correspondant est représenté sur la figure 5.



Figure 5 : Modèle généralisé de Kelvin-Voigt à une branche

La courbe de fluage est ensuite exploitée, afin d'identifier les paramètres rhéologiques du modèle. La méthode mathématique choisie pour cela est celle d'INOKUCHI.

La représentation graphique des résultats de l'analyse, pour le modèle à une cellule, est illustrée sur la figure 6 :



Figure 6 : Comparaison de la fonction fluage en fonction du temps (modèle expérimental – modèle théorique)

A partir de la figure précédente, on remarque que le modèle développé donne des résultats satisfaisants, car celui-ci permet de caler convenablement le modèle théorique sur les points expérimentaux. Le modèle de Kelvin-Voigt à une cellule est donc capable de reproduire correctement le comportement en fluage du béton de fibres, de type BCR.

5- Conclusion :

A l'issue de l'approche analytique, nous pouvons affirmer que le modèle de Kelvin-Voigt à une branche décrit correctement le comportement expérimental en fluage du béton fibré. En effet, l'approche montre qu'il y a une bonne similitude du comportement expérimental avec le comportement du modèle retenu. Nous proposons donc, ce modèle pour décrire le comportement à très long terme du béton de fibres métalliques de type BCR et pour un niveau de contrainte égal à 30 % de la contrainte de rupture. Il constitue une association en série d'une cellule de Voigt (matérialisant le comportement viscoélastique du matériau) et d'un ressort (représentant le caractère élastique instantané du matériau). La fonction caractéristique en fluage le décrivant, est de type exponentielle décroissante. Elle permet d'évaluer la fonction fluage du composite. Son expression est donnée comme suit :

 $f(t) = J_0 + J_1(1 - e^{-t/\theta 1})$

Ainsi, pour une durée d'un ouvrage estimée à un siècle, la fonction fluage caractéristique du comportement viscoélastique, est estimée à :

$$f(t) = f(100ans) = J_0 + J_1(1-e^{-100ans/\theta}) = 271,7\mu \,def$$

Références bibliographiques :

[01] : **AKMOUSSI O.**

"Contribution à l'étude du comportement mécanique et rhéologique du béton de fibres (expérimentation-simulation)", mémoire de Magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Septembre 1999.

[02]: CHAHOUR K.

"Etude théorique et expérimentale du fluage du béton de fibres métalliques (influence de l'élancement et de la concentration)", mémoire de Magister présenté à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Mars 2006.

[03]: COURRAZE G. et GROSSIORD J. L.

"Initiation à la rhéologie", Revues et Augmentée, 3^e édition, Paris 2000.

Modélisation du fluage propre du béton sous différents niveaux de contraintes

S. Kaci, F. Amiar, S. Drizi et R. Bouras

Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou Faculté du Génie de la Construction Laboratoire LaMoMS.

Résumé :

Dans cet article, un modèle rhéologique est proposé pour prédire le fluage propre du béton sous différents niveaux de contraintes. A base de ce modèle, un programme informatique en Fortran 90 est conçu. À l'aide de ce programme, des simulations numériques de certains résultats expérimentaux sont effectuées. Les confrontations test-simulation sont présentées à la fin de cet article.

Mots clés : Rhéologie, béton, modèle, fluage, niveaux de contraintes.

1.Introduction :

Le fluage du béton est défini comme étant l'augmentation de la déformation sous une charge maintenue constante dans le temps. Cette déformation peut constituer une source d'accroissement de l'endommagement parallèlement à son évolution. Cette interaction peut générer des pathologies importantes sur des ouvrages qui doivent conserver une intégrité maximale. Ce qui a été constaté notamment, sur des ouvrages tels que les barrages et les enceintes de confinement de réacteurs nucléaires où l'augmentation du nombre des fissures réduit l'étanchéité de la barrière que constitue l'ouvrage [Bazant, 1997 ; Karihallo et Santhikumar, 1999]. Pour ces types d'ouvrages, il est alors nécessaire d'étudier l'interaction fluage fissuration des matériaux utilisés et ce à différents niveaux de contrainte initiale.



Fig. 1. Modèle élastique viscoélastique viscoplastique

2. Modélisation :

Pour prédire le comportement en fluage d'un élément en béton, soumis à une contrainte supérieure au premier seuil de linéarité, on se propose d'utiliser un modèle élastique viscoélastique viscoplastique (voir figure 1).

2.1. Équations constitutives du modèle :

Dans ce modèle, suivant les lois d'association en série, nous avons :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\rm e} + \varepsilon_{\rm ve} + \varepsilon_{\rm vp} \tag{1}$$

$$\sigma = \sigma_e = \sigma_{ve} = \sigma_{vp} \tag{2}$$

Avec : ε et σ qui sont respectivement, la déformation totale et la contrainte dans le modèle de la figure (1). ε_e et σ_e , la déformation et la contrainte dans le ressort $E_{0.}$ ε_{ve} et σ_{ve} , la déformation et la contrainte dans le modèle généralisé de Kelvin.

 σ_{ve_i} est la contrainte dans chaque unité du modèle de kelvin généralisé.

 ϵ_{vp} et σ_{vp} représentent la déformation et la contrainte dans le patin.

/ Dans le ressort :

$$\varepsilon_{\rm e} = \frac{\sigma_{\rm e}}{E_0} = \frac{\sigma}{E_0} \tag{3}$$

Où σ est la contrainte totale appliquée au modèle, et σ_e est la contrainte dans le ressort.

✓ Dans le modèle généralisé de Kelvin voight :

$$\sigma_{\mathbf{v}\mathbf{e}_{1}} = \sigma_{\mathbf{e}_{1}} + \sigma_{\mathbf{d}_{1}}$$
(4)
$$\varepsilon_{\mathbf{v}\mathbf{e}_{1}} = \varepsilon_{\mathbf{e}_{1}} = \varepsilon_{\mathbf{d}_{1}}$$
(5).

Où σ_{e_1} est la contrainte dans le ressort de l'unité de kelvin qui est donnée par :

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{e}_1} = \mathbf{E}_1 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{v} \mathbf{e}_1} \tag{6}$$

 σ_{d_1} est la contrainte dans l'amortisseur de l'unité de kelvin ;

$$\sigma_{\mathbf{d}_{1}} = \eta_{\mathbf{v}\mathbf{e}} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\mathbf{v}\mathbf{e}_{1}} \tag{7}$$

Où η_{ve} est le coefficient de viscosité du matériau et E₁, son module de Young.

On remplace σ_{e_1} et σ_{d_1} de l'équation (4) respectivement par les expressions (6) et (7), on aura $\sigma_{ve_1} = \mathbf{E}_1 \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{ve_1} + \eta_{ve} \cdot \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_{ve_1}$

Tenant compte de la relation (2), on peut écrire l'équation ci-dessus sous la forme :

$$\varepsilon_{\mathbf{v}\mathbf{e}_{1}}(\mathbf{t}) = \frac{\sigma_{\mathbf{v}\mathbf{e}_{1}}}{\mathbf{E}_{1}} - \frac{\eta_{\mathbf{v}\mathbf{e}}}{\mathbf{E}_{1}} \dot{\varepsilon}_{\mathbf{v}\mathbf{e}_{1}}$$

Ou encore :
$$\dot{\varepsilon}_{\mathbf{v}\mathbf{e}_{1}} = \frac{1}{\eta_{\mathbf{v}\mathbf{e}}} \left[\sigma_{\mathbf{v}\mathbf{e}_{1}} - \mathbf{E}_{1} \cdot \varepsilon_{\mathbf{v}\mathbf{e}_{1}} \right]$$
(8)

La déformation totale et le taux de déformation dans le modèle généralisé de Kelvin sont données par :

$$\varepsilon_{\mathbf{ve}} = \mathbf{N} \cdot \varepsilon_{\mathbf{ve}} \tag{9}$$

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\mathbf{v}\mathbf{e}} = \mathbf{N} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\mathbf{v}\mathbf{e}_1} \tag{10}$$

Ces deux équations peuvent alors être écrites respectivement sous la forme :

$$\varepsilon_{\mathbf{ve}} = \mathbf{N} \cdot \frac{\sigma}{\mathbf{E}_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{t}}{\eta_{\mathbf{ve}}}\right) \right]$$
(11)

$$\dot{\varepsilon}_{ve} = \mathbf{N} \cdot \frac{\sigma}{\eta_{ve}} \exp\left(-\frac{\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{t}}{\eta_{ve}}\right)$$
(12)

✓ Dans l'unité viscoplastique (amortisseur en parallèle avec un patin) :

Soient σ_{vp} et ε_{vp} , respectivement la contrainte et la déformation totales du modèle viscoplastique, avec les lois de montage en parallèle on aura :

$$\sigma_{\rm vp} = \sigma_{\rm p} + \sigma_{\rm d_2} \tag{13}$$

Où σ_p est la contrainte dans le patin, et

 σ_{d_2} est la contrainte dans l'amortisseur d₂.

On suppose une loi de comportement élastoplastique avec écrouissage linéaire figure (2). La limite de la contrainte viscoplastique à chaque étape de chargement est donnée par :

$$\sigma_{\rm v} = \sigma_0 + {\rm H}\epsilon_{\rm vp} \tag{14}$$

Où σ_0 est la limite d'élasticité initiale et H est le paramètre d'écrouissage.

La contrainte dans le patin est donnée par :

$$\begin{array}{ccc} \sigma_{\mathbf{p}} = \sigma & \mathbf{si} & \sigma_{\mathbf{p}} \langle \sigma_{\mathbf{y}} \\ \sigma_{\mathbf{p}} = \sigma_{\mathbf{y}} & \mathbf{si} & \sigma_{\mathbf{p}} \geq \sigma_{\mathbf{y}} \end{array} \right\}$$
(15)

D'après les expressions (14) et (15), à l'atteinte de la limite viscoplastique la contrainte dans le patin s'écrit :

$$\sigma_{\rm p} = \sigma_0 + {\rm H}\varepsilon_{\rm vp} \tag{16}$$

La contrainte dans l'amortisseur est reliée à la déformation viscoplastique par :

$$\sigma_{\mathbf{d}_2} = \eta_{\mathbf{v}\mathbf{p}} \, \frac{\mathbf{d}\varepsilon_{\mathbf{v}\mathbf{p}}}{\mathbf{d}\mathbf{t}} = \eta_{\mathbf{v}\mathbf{p}} \, \mathbf{\dot{\varepsilon}}_{\mathbf{v}\mathbf{p}} \tag{17}$$

Si on remplace dans l'équation (13), σ_p et

$$\sigma_{d_2}$$
 par les expressions (16) et (17), on obtient

$$\sigma_{\mathbf{vp}} = \sigma_0 + \mathbf{H} \cdot \varepsilon_{\mathbf{vp}} + \eta_{\mathbf{vp}} \cdot \dot{\varepsilon}_{\mathbf{vp}}$$
(18)
En tenant compte de (IV.2), on peut écrire :
$$\sigma = \sigma_0 + \mathbf{H} \cdot \varepsilon_0 + m_0 \cdot \dot{\varepsilon}$$
(10)

$$\sigma = \sigma_0 + \mathbf{H} \cdot \varepsilon_{\mathbf{vp}} + \eta_{\mathbf{vp}} \cdot \varepsilon_{\mathbf{vp}}$$
(19)

 $\dot{\varepsilon}_{\mathbf{vp}} = \frac{1}{\eta_{\mathbf{vp}}} \left[\boldsymbol{\sigma} - \left(\boldsymbol{\sigma}_0 + \mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{vp}} \right) \right]$ (20)

La relation (20), définit le taux de déformation viscoplastique en fonction de l'excèdent de

contrainte par rapport à la limite de la contrainte viscoplastique.

2.2. Identification des paramètres du modèle :

Pour modéliser les essais expérimentaux avec le modèle élastique viscoélastique viscoplastique, on a besoin des valeurs numériques de certains paramètres à savoir :

 $E_0, E_1, \eta_{ve}, \eta_{vp}$ et H.

> Les paramètres de rigidité du matériau (E_0, E_1) :

Dans un calcul préliminaire, on considère $E_0 = E_1 = E$, qui est le module de Young du matériau (qui est une donnée de l'essai).

Le paramètre d'écrouissage « H » :

Nous avons considéré pour cette modélisation une loi de comportement élastoplastique avec écrouissage linéaire (Figure 2). Nous avons pris une valeur constante de ce paramètre pour chaque essai. Cette valeur est donnée par l'équation suivante :

$$\mathbf{g} = \frac{7}{3} \mathbf{M} \cdot \mathbf{f}_{\mathbf{c}} \cdot \mathbf{K}_{\mathbf{e}}$$
(21)

Dans cette équation, le paramètre d'écrouissage est noté K_e , ce paramètre représente l'écrouissage du matériau correspondant au pic de résistance sur la courbe contrainte déformation du matériau en compression. « g » est l'énergie de fissuration du matériau correspondante à l'essai de fluage considéré. « f_c » est la contrainte au pic du matériau et M

c'est un scalaire qui représente un pourcentage de f_c pour le quel débute l'écrouissage du matériau [4].

Le nombre d'unité de Kelvin « N » :

Le paramètre N représente le nombre d'unité de Kelvin à utiliser dans le modèle. En effet, ce nombre est fonction de l'amplitude et de la cinétique de déformation de la phase primaire. Ce qui revient à dire que ce paramètre est fonction des propriétés matérielles du matériau correspondant en termes de rigidité et de viscosité, et aussi de la stabilité numérique du modèle. De ce fait, on utilise les résultats expérimentaux de fluage effectués sur un béton donné pour déterminer d'abord la déformation de la phase primaire de ce matériau du temps correspondant à cette déformation. Par la suite, pour avoir la stabilité numérique du modèle, la vitesse de déformation viscoélastique ne doit pas être négative. Ce qui revient à dire :

$$\dot{\epsilon}_{ve_{1}} \rangle \mathbf{0} \Longrightarrow \frac{1}{\eta_{ve}} \Big[\boldsymbol{\sigma} - \mathbf{E}_{1} \boldsymbol{.} \boldsymbol{\epsilon}_{ve_{1}} \Big] \rangle \mathbf{0}$$

On obtient,

$$\varepsilon_{\mathbf{ve}_{1}} \langle \frac{\sigma}{\mathbf{E}_{1}}$$
 (22)

Avec, ε_{ve_1} qui est la déformation correspondante à une seule unité de Kelvin.

La déformation viscoélastique obtenue à partir de l'essai expérimental qui correspond à la déformation de la phase primaire est ε_{ve} .

Le nombre d'unités de Kelvin peut être déterminé alors par : $N = \frac{\mathcal{E}_{ve}}{\frac{\sigma}{E_1}}$

Coefficient de viscosité η_{ve} :

Après avoir determiné la valeur de la déformation correspondante à la phase primaire ainsi que le temps qui lui correspond, on peut estimer la valeur moyenne de la vitesse de déformation qui lui est associée par :

$$\dot{\mathcal{E}}_{ve} = \frac{\mathcal{E}_{ve}}{t}$$

Par la suite, on peut estimer la valeur du coefficient de viscosité η_{ve} par :

$$\eta_{ve} = \frac{1}{\mathcal{E}_{ve}} \left[\sigma - E_1 \cdot \varepsilon_{vE1} \right]$$

Si on utilise plus d'une unité de kelvin la valeur du coefficient η_{ve} est la même pour toute les unités. Ceci, en considérant un matériau non vieillissant.

Cette valeur du coefficient de viscosité est une première estimation, elle est obtenue par la vitesse de déformation la plus grande. Puisque pour la phase primaire la vitesse de déformation est décroissante. Par conséquent, le coefficient de viscosité à utiliser doit être supérieur à celui-ci.

En effet, les valeurs du coefficient de viscosité déterminées dans ce travail ne sont qu'approximatives. Parce que ce paramètre dépend de la composition du matériau considéré en particulier la teneur en eau et la turtuosité du milieu, car la déformation visqueuse est à l'origine liée au mouvement de l'eau interne. Par conséquent, la.. valeur de ce coefficient qui s'approche mieux de la réalité est bien celle tirée à partir d'un essai expérimental.

> Le coefficient de viscosité η_{vp} :

Toujours en s'appuyant sur (la figure IV.3), on peut estimer la valeur du coefficient η_{vp} . En effet, la déformation viscoplastique correspond à la déformation des deux phases secondaire et tertiaire.

On peut écrire alors : $\varepsilon_{vp} = \frac{\varepsilon_{vp}}{t}$ a)

Avec, $\dot{\epsilon}_{vp}$ est le taux de déformation viscoplastique et t le temps correspondant à cette déformation.

Ainsi, on peut estimer la valeur du coefficient de viscosité de l'unité viscoplastique η_{vp} en utilisant

l'équation (20). Le coefficient η_{vp} s'écrit alors :

$$\eta_{\mathbf{vp}} = \frac{1}{\dot{\varepsilon}_{\mathbf{vp}}} \left[\sigma - \left(\sigma_0 + \mathbf{H} \cdot \varepsilon_{\mathbf{vp}} \right) \right]$$

2.4. Vérification expérimentale :

Les essais de (Smadi & al.) sont des tests de fluage menés sur des éprouvettes cylindriques de béton de différentes résistances (béton léger et béton ordinaire) à des niveaux de contraintes élevés (proche de la résistance de caractérisation). L'ensemble de ces essais est réalisé sur des spécimens de forme cylindrique de dimensions $(\phi 101.6 \times 203 \text{ mm})$ (figure 2).



Figure2 : éprouvette d'essais.



Figure 3 : (a) fluage en compression $\sigma = 85\%$ de f_c (béton ordinaire), test N1 ; (b) Fluage en compression $\sigma = 90\%$ de f_c (béton léger), test N°2 ; (c) déformations totales pour les tests N°3 et 4 de fluage en compression (béton léger) ($\sigma = 85\%$ de f_c); (d) Déformation totale des tests 5 et 6 de fluage en compression (béton à haute performance) ($\sigma = 85\%$ de f_c).

Les auteurs ont réalisé deux séries d'essais. La première est composée de deux tests pour lesquels le niveau de contrainte imposée est respectivement de 85% et 90% de la résistance en compression du béton. La deuxième série est composée de quatre tests, dont deux sont réalisés sur un béton léger et les deux autres sur un BHP avec un niveau de contrainte égal à 85% de la résistance de caractérisation en compression.

Le chargement de fluage est composé d'une montée en charge dont la vitesse de progression est égale à $\dot{\sigma} = 0.5$ MPa/s (vitesse quasi-statique de l'essai de caractérisation en compression), suivie du palier de contrainte (vitesse de chargement nulle).

Il est à noter que le modèle utilisé pour la simulation de ces tests, est le modèle élastique viscoélastique viscoplastique.

3.Interprétation des essais de Samadi et Al, 1985 :

Ces essais, permettent de mettre en évidence les trois phases de fluage (primaire, secondaire et tertiaire). En effet, la contrainte appliquée pour tous les essais précédents est supérieure au deuxième seuil de non linéarité.

Les résultats de simulations des essais de Samadi & al. (1985), obtenus avec le modèle élastique viscoélastique viscoplastique montrent une très bonne corrélation des résultats expérimentaux, dans les deux premières phases de la déformation de fluage (primaire et secondaire). Quant à la phase tertiaire (phase de ruine), le modèle ne permet pas de la décrire. En effet, cette phase est associée à un endommagement très avancé du matériau. Au cours de cette phase, la perte de capacité portante est très grande ce qui conduit rapidement à la rupture du spécimen. Or, dans le modèle on n'a pas tenue compte de cette perte puisque le calcul est effectué avec la rigidité initiale (donc le module de Young reste inchangé). Par conséquent, ce modèle ne peut corréler ce qui se passe réellement dans la phase de que si, on introduit ruine un paramètre d'endommagement qui tient compte de la perte de capacité portante qui se produit au cours de cette phase.

4. conclusion :

Dans cet article, nous avons effectué une confrontation des résultats issus de la modélisation élaborée dans ce présent travail, avec des résultats expérimentaux de la littérature. Cette étude montre que ce modèle permet de reproduire convenablement le comportement en fluage d'un élément en béton dans deux phases (primaire et secondaire). Quant à la phase tertiaire qui conduit à la rupture du spécimen à plus au moins long terme, le modèle semble moins efficace.

5 : référence bibliographique

[1]: Samadi M.M., Slate F.O. and Nilson A.H. (1987) « shrinkage and creep of high medium and low-strength concretes, including overloads" ACI .Materials journal 1987 Vol 84, N°3, PP.: 224-234

[2]: Bazant Z. P. et Huet C. (1999) « Thermodynamic functions for aging viscoelasticty : integral from without internal variables." International journal of solids and structures, 36, PP.: 3993-4016.

[3]: Bazant Z.P. et Xiang Y. (1997), « Crack growth and life time of concrete under long time loading." Journal of Engineering Mecanics, 123 (4), PP.:350-358.

[4]: Samadi M.M., Slate F.O. and Nilson A.H. (1985) "High- medium, and low strength concretes subjected to sustained over loads-strains, strengths and failure mecanisms ACI Journals. 1985, Vol 82, N° 5, p651-664. 41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie

Evolution des propriétés d'un mortier durant son extrusion

A. Perrot, C. Lanos, Y. Mélinge et P. Estellé

LGCGM Equipe Matériaux et Thermique de l'Habitat. INSA/IUT Rennes

Résumé : Nous nous proposons ici de décrire l'écoulement et l'évolution du comportement rhéologique d'un mortier (granulats et pâte de ciment) au cours de son extrusion. Un mortier extrudable est formulé en accord avec des critères fixés par la bibliographie. Des techniques basées sur l'étude des propriétés locales du matériau au sein de l'extrudeuse et de leur évolution au cours de l'extrusion sont développées. Les propriétés locales suivies au cours de l'extrusion sont d'une part la masse volumique et un indice de consistance basée sur une mesure de dureté de surface d'autre part. Les mesures effectuées permettent de décrire précisément la typologie de l'écoulement. Les observations montrent une hétérogénéité induite par le process, au sein du matériau dans l'extrudeuse. L'origine de l'apparition progressive du phénomène de blocage est ainsi identifiée et évaluée dans différentes configurations expérimentales (volume initial de l'écoulement de réduction de l'extrudeuse). Finalement, un écoulement biphasique semble être plus adapté pour modéliser de l'écoulement de tels mélanges.

Mots-clé : Extrusion ; mortier ; consolidation

1. Introduction

L'extrusion est un procédé de mise en forme couramment utilisé pour les matériaux plastiques et viscoplastiques tels que les céramiques, les polymères et les produits de l'agro-alimentaire. L'extrusion de matériaux à base cimentaire apparaît prometteur pour produire des éléments préfabriqués hautes performances [1-3]. Cependant, des progrès considérables restent à faire dans la maîtrise et la compréhension de ce process. La typologie de l'écoulement et les mécanismes conduisant au blocage de l'extrusion ne sont pas encore maîtrisés. Dans un tel procédé de mise en forme, il convient de lier les phénomènes occurants (drainage, essorage, raidissement, friction) aux comportements rhéologiques et tribologiques des pâtes cimentaires soumises à des taux de déformation faibles durant des temps éventuellement longs. Dans de telles conditions, des travaux récents de Toutou et coll. et Perrot et coll. [4-5] montrent le comportement plastique frottant prédominant de ce type de suspensions concentrées. Ce comportement rend les pâtes cimentaires très sensibles à la consolidation et à la filtration du liquide à travers le squelette granulaire.

Un mortier est formulé en accord avec les critères d'extrudabilité fournis par les travaux de Toutou [4]. Le but est ici de soumettre un tel matériau à un écoulement d'extrusion axisymétrique imposée par le mouvement d'un piston. Ce mortier est obtenu en couplant un liant de type ciment portland CEM II 32.5R (39% en masse) à d'autres fines possédant différentes distributions granulométriques et qualités hydrauliques : la finite (silicate de calcium anhydre, 11%), le milisil (quartz broyé 3%), la fumée de silice (3%) et un sable de Loire 0-630 μ m (44%). La phase fluide du mélange optimum

utilisé contient (en rapport massique) : de l'eau (14% de la masse de la fraction solide) et un plastifiant réducteur d'eau, le plastiment 22S SIKA (5,5% de la masse de la fraction solide). Le mélange obtenu permet d'obtenir un matériau dont le comportement présente un caractère essentiellement plastique (seuil de 22 kPa).

Une extrudeuse piston est utilisée. La mise en forme est réalisée en plaçant en bout de tube (diamètre D) une filière correspondant à un rétrécissement brusque (diamètre de sortie d).

La première étape de notre étude est la mise en place d'une technique de caractérisation de l'écoulement de la pâte soumise à un écoulement d'extrusion. La technique utilisée est intrusive et basée sur l'étude des propriétés physiques et mécaniques du matériau restant dans l'extrudeuse. Une mesure locale de la masse volumique est complétée par une mesure de pénétromètrie. Celle-ci permet d'établir une cartographie des consistances de la pâte. Le cylindre restant dans l'extrudeuse est coupé parallèlement au déplacement du piston et les essais de pénétromètrie sont effectués sur toute la surface coupée pour localiser les hétérogénéités induites par l'écoulement. La répétition d'essais d'extrusion stoppés à différents déplacements de piston permet de reconstituer l'évolution du matériau et de localiser les zones de consolidation dans des conditions d'extrusion données. Ce suivi de l'évolution du matériau est complété par une étape de visualisation de la typologie de l'écoulement qui repose sur l'utilisation d'un matériau constitué d'une superposition de couches colorées. Ces travaux permettent reconstituer l'histoire du matériau évoluant au sein de l'extrudeuse. Les hypothèses nécessaires à la mise en place d'un modèle rhéologique adapté au type d'écoulements étudiés peuvent alors être formulées en accord avec les observations expérimentales.

2. Méthodes d'investigation

2.1 Masse volumique

La méthode de la pesée hydrostatique est utilisée afin de suivre l'évolution de la masse volumique locale du matériau au sein de l'extrudeuse. Cette méthode permet de suivre les hétérogénéités induites par l'écoulement.

Cette méthode passe par une décomposition par tranches du matériau contenu dans l'extrudeuse. A un instant donné, l'extrudeuse est stoppée, la filière est retirée et le matériau restant dans l'extrudeuse est extrait. Le matériau est ensuite découpé en couches cylindriques d'environ 1 cm d'épaisseur.

La réalisation d'essais dans des conditions identiques sur un matériau initialement semblable (contrôle de la masse volumique initiale) pour des avances de piston différentes permet de décrites l'évolution des masses volumiques au cours de l'extrusion.

Le suivi de la masse volumique locale nous informe cependant uniquement sur la migration moyenne du fluide interstitiel parallèlement à l'axe de l'extrudeuse.

Le paramètre masse volumique donne des informations sur l'état et sur le comportement rhéologique de la pâte. En effet, le mortier étudié présente un comportement très sensible à toute variation de la teneur en eau (augmenter la teneur en eau de 1% revient à diviser par deux la valeur du seuil de plasticité de 20 à 10 kPa). Une faible variation dans la masse volumique peut donc conduire un changement important du comportement de la pâte ce qui peut modifier la typologie de l'écoulement.

Les mesures sont effectuées pour deux vitesses d'avance du piston différentes (V = 0,1 et 1 mm/s). En effet, la vitesse du piston est le paramètre qui affecte le plus la filtration du fluide à l'intérieur du squelette granulaire et il est intéressant de déterminer son influence sur l'écoulement multiphasique.

Les essais sont effectués sur un échantillon cylindriques de longueur 120 mm et de diamètre 43,3 mm et les essais sont stoppés pour différentes avances du piston : 0,5; 2; 3,5 et 5,5 cm. Le rapport géométrique d'extrusion utilisé est de d/D = 0,35.

2.2 Evolution de la consistance

Une technique de mesure de la « dureté » de surface a été développée dans le but de déterminer et de localiser la consolidation de la pâte au sein de l'extrudeuse. Après un temps d'écoulement donné, la pâte est retirée de l'extrudeuse puis coupée en deux dans le sens de l'écoulement. Le demi-cylindre est alors placé sous une presse et l'effort nécessaire à 5 mm d'enfoncement d'une aiguille cylindrique de 1,5 mm est mesuré en plusieurs points de la surface coupée. Cet effort est un indicateur de l'état de consolidation de la pâte et montre les régions où

le matériau nécessitera plus d'énergie pour être cisaillé. Cette cartographie de l'indicateur de dureté de surface montre comment s'effectue la possible migration de l'eau à travers le squelette granulaire. L'observation de de l'évolution de l'indicateur de dureté évalué pour différents avancements du piston montre l'évolution du matériau au sein de l'extrudeuse. L'effort d'extrusion est enregistré en correspondance afin de pouvoir lier l'état de la pâte à l'énergie nécessaire à sa mise en forme.

La mesure de dureté est réalisée au moyen d'un analyseur de texture TA-XT2i distribué par Stable Micro System® dont le fonctionnement, l'étalonnage et les performances sont décrits dans [6]. Le diamètre de l'aiguille, monté sur le bras mobile, permet de ne pas provoquer de fissurations dans le matériau et de réaliser un grand nombre de mesures sur les échantillons tout en donnant une grandeur significative qualifiée de dureté de surface.

Les mesures sont réalisées suite à l'extrusion pour une vitesse lente (V = 0,1 mm/s) et une vitesse rapide (V = 1 mm/s) d'extrusion et pour 4 avances de piston (5 mm, 15 mm, 35 mm et 55 mm). Le rapport géométrique d'extrusion est de d/D = 0,35.

3. Résultats

3.1 Masse Volumique

Les résultats (figure 1 et 2) sont présentés sous forme de courbes indiquant la variation relative de la masse volumique $\Delta \rho / \rho$ en fonction de la position adimensionnée de la pâte dans l'extrudeuse l/L_{tot}.

Les résultats montrent, au sein de l'extrudeuse, l'apparition de deux zones de matériau asséché. La filtration du fluide induite par le sens des pressions décroissantes (du piston vers la filière) impose un assèchement et une consolidation de la pâte proche du piston. L'autre zone consolidée est la zone morte qui, comprimée entre la filière et le matériau en écoulement, forme un convergent conique de matériau essoré. Une comparaison des figures 1 et 2 permet de déterminer l'influence de la vitesse d'extrusion sur la migration du fluide lors de l'extrusion des mortiers.

On peut modéliser le profil de masse volumique par deux lignes. Près de la filière, la masse volumique reste quasiconstante alors qu'à proximité du piston la masse volumique semble évoluer linéairement avec la distance au piston. L'intersection de ces deux lignes indique l'avancée du front de consolidation de la zone consolidée proche du piston. Ce front avance dans tous les cas vers la filière avec l'avance du piston jusqu'à une valeur critique (pour le mortier étudié, les deux dernières avances de piston présentent une même localisation du front). L'avance du front se fait plus rapidement dans le cas des faibles valeurs de V ce qui va dans le sens de nos interprétations : pour une même avance du piston, la phase liquide a plus de temps pour migrer lorsque les vitesses d'avancement du piston sont lentes.



Figure 1 : Profils de $\Delta \rho / \rho$ dans l'extrudeuse pour différentes avances du piston (0,5 ; 2 ; 3,5 et 5,5 cm) m = 600 g, d/D = 0,35, V = 0,1 mm/s



Figure 2 : Profils de $\Delta \rho / \rho$ dans l'extrudeuse pour différentes avances du piston (0,5 ; 2 ; 3,5 et 5,5 cm) m = 600 g, d/D = 0,35, V = 1 mm/s

3.2 Consistances

A la vue des figures 3 et 4, les observations faites à partir des mesures des masses volumiques sont confirmées : le développement de deux zones consolidées distinctes (l'une proche du piston et l'autre constituant la zone morte) est confirmé.

Les résultats montrent que l'étendue de la zone consolidée située près du piston dépend de la vitesse du piston. Pour une avance du piston donnée, l'épaisseur de la couche de matériau consolidé est plus petite pour la plus grande vitesse (V = 1 mm/s). L'augmentation de l'effort d'extrusion apparaît également coordonnée à l'extension de la zone consolidée. La localisation et l'étendue de la zone consolidée sont influencées par la vitesse relative d'écoulement entre le squelette granulaire et la phase liquide et par la durée au cours de laquelle le matériau est soumis à la consolidation.



Figure 3 : Carte de l'indicateur de dureté (force de pénétration de l'aiguille en N) du matériau restant dans l'extrudeuse pour une extrusion de 600 g de mortier réalisée à d/D = 0,35 et V = 0,1 mm/s et stoppée pour une avance de piston de (a) 5 mm, (b) 15 mm, (c) 35 mm



Figure 4 : Carte de l'indicateur de dureté (force de pénétration de l'aiguille en N) du matériau restant dans l'extrudeuse pour une extrusion de 600 g de mortier réalisée à d/D = 0,35 et V = 1 mm/s et stoppée pour une avance de piston de (a) 5 mm, (b) 15 mm, (c) 35 mm, (d) 50 mm

Une comparaison entre les mesures du seuil de plasticité K des zones consolidées et des extrudâts montre que la consolidation du matériau induit une migration du fluide vers le matériau s'écoulant à travers la filière ce qui conduit à augmenter la teneur en eau du matériau situé dans la zone de déformation plastique. Finalement, le matériau mobilisable par l'extrusion et donc disponible pour la mise en forme est localisé dans une zone d'écoulement préférentiel située prés de la filière entre deux zones consolidées (proche du piston et de la zone morte). Comme attendu, la mesure de l'indicateur de dureté permet une localisation précise de la zone morte. La zone consolidée proche du piston se comporte comme un convergent progressif. Les mécanismes de formation de la zone morte semble être les mêmes pour les deux vitesses d'avance mais la zone morte se forme plus vite pour des vitesses d'avancement du piston faibles.

4. Conclusions

L'étude de l'écoulement d'extrusion des pâtes à base cimentaire montre comment les spécificités (forte hétérogénéité, forte fraction volumique solide) de ces matériaux affectent son écoulement dans l'extrudeuse. En effet, le caractère frottant de nos pâtes représente un obstacle à la bonne marche de l'extrusion. La capacité limite de l'extrudeuse a toujours été atteinte lors de nos essais. L'influence de la vitesse du piston et son effet sur le matériau a été mis en évidence. Le suivi du matériau dans l'extrudeuse montre que l'écoulement induit des hétérogénéités dans l'extrudeuse et que le matériau est en perpétuelle évolution au cours de l'extrusion. Les méthodes de suivi de l'écoulement (masse volumique, indicateur de dureté) développées au cours de cette étude montrent que la modélisation de l'écoulement d'extrusion d'un mortier impose la mise en œuvre d'un modèle rhéologique biphasique gérant les effets de filtration.

5. Références

[1] R. Srinivasan, D. DeFord, S.P. Shah, Cement Science and Engineering 29 (1) (1999) 26-36

[2] X. Zhou, Z. Li, Journal of Materials in Civil Engineering 1 (2005) 28-35

[3] A. Peled, S.P. Shah, Journal of Materials in Civil Engineering 29 (1999) 237-240

[4] Z. Toutou, N. Roussel, C. Lanos, Cement and Concrete Research 35, (2005)1891-1899

[5] A. Perrot, C. Lanos, P. Estellé, Y. Mélinge, Rheologica Acta 45 (2006) 457-467

[6] P. Estellé, C. Lanos, Y. Mélinge, C. Servais, Measurement 39(2006) 771-777

Intérêt d'une sollicitation complémentaire de vibration dans l'extrusion de matériaux à base cimentaire

A. Perrot, C. Lanos, Y. Mélinge et P. Estellé

LGCGM équipe Matériaux et Thermique de l'Habitat, INSA/IUT Rennes, 35000 RENNES

Résumé : De récentes études ont montré l'importance du phénomène de drainage durant l'écoulement d'extrusion des matériaux à base cimentaire. Ce phénomène menant au blocage du process doit être réduit voire supprimé pour assurer un écoulement permanent continu permettant une extrusion « normale ». Il apparaît que le phénomène moteur du drainage est lié au caractère frottant et diphasique du mortier. En conséquence, la matière s'assèche, devient de moins en moins malléable et l'extrudeuse se bloque. Nous proposons d'adjoindre à l'écoulement d'extrusion une sollicitation externe pour éviter ou tout du moins réduire, les frictions et donc les effets de drainage. La vibration, couramment utilisée sur chantier de génie civil pour améliorer la mise en œuvre des bétons, est un moyen relativement simple à mettre en œuvre pour résoudre cette problématique. La vibration provoque un mouvement relatif entre grains et eau qui induit une lubrification des contacts intergranulaires. Une étude de l'effet de la vibration sur le comportement rhéologique du mélange granulaire à base cimentaire ainsi que sur les écoulements d'extrusion (à vis et à piston) montrent le potentiel d'un couplage vibration-extrusion.

Mots-clé : Vibration, Extrusion, Filtration, Mortier

1. Introduction

L'extrusion de matériaux à base cimentaire impose l'élaboration de matériaux fermes présentant une forte fraction volumique solide [1]. Cela confère à ces suspensions concentrées, dans des conditions de cisaillement telles que celles induites par l'extrusion, un caractère essentiellement plastique frottant propice à la filtration du liquide interstitiel à travers le squelette granulaire [2]. Nos récents travaux mettent en évidence les hétérogénéités induites par l'écoulement (consolidation du matériau dans l'extrudeuse) aboutissant au blocage du process [3].

L'application de ce procédé de mise en forme dans un contexte industriel nécessite donc des ajustements. Deux solutions apparaissent : adapter le process au fluide où adapter le fluide au process. Les travaux récents pour adapter la formulation du fluide au process aboutissent à la formulation de matériaux adjuvantés et ultra-fibrés très onéreux (adjuvantation coûteuse, diminution de la taille de grains, augmentation de la tortuosité par fibrage, ...) [4-5].

Nous nous proposons ici d'adapter le process au fluide en couplant une sollicitation externe de vibration à l'écoulement, ce qui permet théoriquement de transformer localement et ponctuellement le comportement rhéologique et tribologique apparent de nos matériaux à base cimentaire caractérisé par une forte fraction volumique solide. La vibration est connue pour transformer un régime écoulement de type frictionnel en

régime lubrifié, et pour diminuer largement le seuil de cisaillement des matériaux à base cimentaire [6-7].

Dans ce travail, nous évaluons les effets d'une sollicitation de vibration sur le comportement rhéologique et tribologique d'un mortier à base cimentaire. Enfin nous comparons les résultats d'essais d'extrusion réalisés dans des conditions identiques avec et sans sollicitation externe de vibration.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

En construisant une équivalence test de compressionextrusion, Toutou [1] a établi empiriquement une formulation optimale de mortier répondant au mieux à tous les critères d'extrudabilité (rendement, capacité de l'extrudeuse, qualité de l'extrudât, ...) pour l'extrudeuse de laboratoire utilisée. Ce mortier est obtenu en couplant un liant de type ciment portland CEM II 32.5R (39% en masse) à d'autres fines possédant différentes distributions granulométriques et qualités hydrauliques : la finite (silicate de calcium anhydre, 11%), le milisil (quartz broyé 3%), la fumée de silice (3%) et un sable de Loire 0-630 µm (44%). La phase fluide du mélange optimum utilisé contient (en rapport massique) : de l'eau (14% de la masse de la fraction solide) et un plastifiant réducteur d'eau, le plastiment 22S SIKA (5,5% de la masse de la fraction solide). Le mélange obtenu permet d'obtenir un matériau dont le comportement présente un caractère essentiellement plastique, maniable (seuil de 22 kPa).

2.2 Mesures des temps d'écoulements

Un réservoir cylindrique de hauteur 20 cm et de diamètre 8 cm est rempli de 600 g de pâte. Le réservoir est percé, à la base de la surface cylindrique, de 4 orifices par lesquels la pâte vibrée peut s'écouler. Au repos, le seuil de plasticité élevé de la pâte empêche un écoulement au travers de ces orifices. Le réservoir est posé sur une table reliée à un moteur par un excentrique et un jeu de biellettes et est guidé en translation par un système de rail en PVC (figure 1). Le moteur (données constructeur) est piloté électroniquement et permet de réaliser une vibration de 0 à 50 Hz avec une précision de 0,1 Hz. Le réglage des biellettes permet d'assurer une amplitude de 0,3 ; 0,6 et 1,2 cm.



Figure 1 : Montage expérimental de vibration

Le montage utilisé permet d'assurer les mêmes amplitudes de déplacement pour chaque valeur de la fréquence de vibration. Le paramètre représentatif choisi est le débit massique. On soumet le matériau à une sollicitation de vibration pendant 20s. On pèse alors le matériau restant dans le cylindre. Cette valeur permet de calculer le débit massique moyen.

Cette mesure qualitative n'est pas à relier directement à un paramètre physique de modélisation du comportement de la pâte mais permet de juger de l'influence de la vibration sur la capacité du fluide à s'écouler.

2.3 Mesures des seuils par pénétrométrie

Pour les mesures de seuil de cisaillement, le même montage est utilisé mais avec un réservoir non percé. La mesure est effectuée avec une méthode de pénétromètrie inspiré de la mécanique des sols. Un piston de 25 mm de diamètre est enfoncé manuellement à une vitesse proche d'1 mm/s dans le matériau sur une distance de 5 mm et la force nécessaire à l'enfoncement est enregistrée. Le traitement de l'essai est effectué en considérant le comportement du matériau comme une géosuspension concentrée saturée en eau purement plastique et permet de calculer le seuil de plasticité du matériau. En mécanique des sols, cette mesure correspond à une mesure de cohésion non drainée.

2.4 Extrusion à piston

L'appareillage comprend un bâti métallique vertical sur lequel est fixé un vérin hydraulique commandé par un moteur pas à pas à courant continu. Le vérin est relié par un jeu de rallonge PVC au piston qui s'ajuste dans la chambre de l'extrudeuse de diamètre 43,3 mm. La vitesse résultante du piston peut varier de 0 à 1 mm/s, avec une précision de 0,001 mm/s. Le déplacement et la force au piston sont mesurés et enregistrés à l'aide d'une centrale d'acquisition et du logiciel SCORPIO. Une filière présentant un rétrécissement brusque et un diamètre de sortie de 18 mm est utilisée.

Un système de vibration est monté sur la chambre d'extrusion. Il permet d'assurer une sollicitation de vibration de fréquence de 50 Hz avec une amplitude de l'ordre du millimètre.

Un même essai est effectué avec et sans vibration à une vitesse d'avance de 0,1 mm/s. Les courbes d'effort d'extrusion et l'homogénéité du matériau au cours de l'extrusion sont étudiées.

2.5 Extrusion à vis

Une extrudeuse à vis de laboratoire type HANDLE 42502 est utilisée pour étudier le couplage vibration-extrusion dans contexte de production un continu. Schématiquement, l'extrudeuse est composée de deux parties : une zone standard dimensionnée par le constructeur, qui comprend la chambre d'extrusion (diamètre de 80 mm) et la vis de poussée de la pâte et une zone de sortie modulable comprenant la filière (on utilise une filière carrée de section 40x40 mm à rétrécissement brusque). Pour les essais vibrés un mécanisme de vibration (déplacement alternatif horizontal d'une chambre cylindrique) est intercalé entre ces deux zones. Ce système est raccordé à un moteur à courant continu (N=3000 tr/min) et permet une translation d'amplitude variant entre 3 et 12 mm. La longueur de la chambre est de 230 mm pour un diamètre de 70 mm.

Des essais vibrés et non vibrés sont réalisés à vitesse de rotation de la vis constante. L'homogénéité des éprouvettes et l'aspect de surface des éprouvettes sont comparés afin de juger de l'action de la vibration

3. Comportement rhéologique sous vibration

Les mesures de débit massique et de seuil de cisaillement sont complémentaires. L'évolution de ces quantités avec la fréquence (figure 2 et 3) montre une grande dépendance du comportement du matériau avec la sollicitation de vibration et donc la fréquence. Pour l'intervalle de fréquence 0-20 Hz, on voit que le mortier se comporte comme un solide déformable et ne s'écoule pas, même si son seuil décroit avec l'augmentation de la fréquence de vibration. Entre 20 et 30 Hz, le seuil continue à diminuer et le matériau commence à s'écouler pour les amplitudes de vibration les plus grandes. Pour des valeurs de fréquence plus importantes, le seuil n'est plus mesurable (< 1 kPa) et le matériau s'écoule sous son propre poids. Les mesures d'écoulement montrent alors une diminution rapide de la viscosité avec l'augmentation de la fréquence.



Figure 2 : Evolution du débit massique moyen avec la fréquence de la vibration (f variant de 0 à 50 Hz, trois amplitudes de vibration sont utilisées : 3, 6 et 12 mm)



Figure 3 : Evolution du seuil de plasticité K avec la fréquence de la vibration



Figure 4 : Evolution du débit massique moyen avec la vitesse de la vibration

Cependant, la fréquence s'avère ne pas être le paramètre le plus influent pour qualifier l'influence de la vibration. La vitesse (produit de la fréquence et de l'amplitude) de la vibration qui s'exprime en m.s⁻¹, comme décrit par [6] influence directement le comportement du matériau (figure 3 et 4). Ainsi, une courbe maîtresse apparaît reliant le seuil de cisaillement à la vitesse de la vibration (figure Le seuil d'écoulement décroît 4). exponentiellement vers une valeur limite avec l'augmentation de la vitesse de la vibration. Cette relation directe entre seuil d'écoulement et vitesse de vibration est

très intéressante car elle décrit clairement l'effet de la vibration.



Figure 4 : Evolution du seuil de cisaillement K avec la vitesse de la vibration

La courbe liant le débit massique à la vitesse de vibration (figure 3) permet de mettre en évidence une valeur de vitesse de vibration au-delà de laquelle le mortier commence à s'affaisser sous son propre poids : 0,1m.s⁻¹. Avec une vitesse de vibration plus grande, l'écoulement au travers des orifices apparaît.

4. Résultats des essais d'extrusion

4.1 Extrusion à piston

A la vitesse d'avance utilisée (0,1 mm/s), les conditions de filtration de la phase liquide sont réunies [2-3]. A la vue de la figure 5, la sollicitation de vibration permet de réduire considérablement l'effort d'extrusion. De plus, la diminution de l'effort d'extrusion permet de retarder le moment où l'extrudeuse atteint sa capacité limite (blocage).



Figure 5 : Evolution de l'effort d'extrusion pour une vitesse d'avance du piston de 0,1 mm/s (essai vibrés et non vibrés)

Cette diminution de l'effort d'extrusion est directement liée à la réduction du drainage induite par la sollicitation de vibration. Dans le cas étudié, nous observons toujours un léger drainage dans les conditions vibrées mais il conviendrait de déterminer les conditions de vibration optimales.



Figure 6 : Evolution de la masse volumique du matériau dans l'extrudeuse, en fonction de la position du matériau après une avance de 55 mm du piston (essai vibré et non vibré)

La réduction de la filtration du fluide interstitiel est illustrée sur la figure 6. Après une avance du piston de 55 mm, le matériau restant dans l'extrudeuse est coupée en rondelle centimétrique. La masse volumique de chaque rondelle est obtenue par pesée hydrostatique. Les résultats montrent une forte augmentation de la masse volumique générale (encore plus marquée au niveau du piston et de la filière) dans le cas non vibré. Cette augmentation, qui est nettement contenue en présence de la sollicitation de vibration, est due à la filtration de liquide interstitielle.

4.2 Extrusion à vis

Le suivi de la qualité des extrudâts obtenus lors d'extrusions à vis avec une vitesse de rotation de la vis de 5 tr/min et une filière carrée de 40x40 mm, avec et sans vibration, permet de juger de l'influence de la vibration sur le process

Premièrement, l'ajout d'une sollicitation de vibration d'amplitude 12 mm et de fréquence 7 Hz permet d'effacer tous les défauts de surface des extrudâts et d'obtenir des produits parfaits (figure 7). Une disparition des arrachements aux arrêtes est ainsi obtenue.



Figure 7 : Aspect de surfaces des extrudâts avec et sans sollicitations de vibration

Deuxièmement, au cours de l'extrusion des morceaux d'extrudâts sont prélevés et leur masse volumique est mesurée. Dans le cas non vibré, le liquide interstitiel est drainé hors de l'extrudeuse au niveau de la liaison filièrechambre et au niveau des différentes jonctions de la chambre d'extrusion. En conséquence, la pâte s'assèche et la masse volumique des extrudâts augmentent progressivement au cours de l'extrusion (figure 8). Au contraire, dans le cas vibré, la masse volumique des extrudâts reste constante et la vibration permet d'endiguer le drainage et de conserver une homogénéité de la pâte mise en forme.



Figure 8 : Evolution de la masse volumique des extrudâts dans les cas vibrés et non vibrés

5. Conclusion

En conclusion, nous pouvons dire que l'ajout d'un système vibratoire est une idée prometteuse pour l'optimisation du process d'extrusion de matériaux granulaires denses. Nous avons montré que la vibration réduit l'intensité du drainage voire le supprime totalement. La sollicitation de vibration réduit le frottement intergranulaire par la lubrification des contacts et permet ainsi une baisse de l'effort d'extrusion et de repousser les limites d'extrudabilité d'un géomatériau. De plus, la modification de la rhéologie du matériau avec une sollicitation de vibration est identifiée.

6. Références

[1] Z. Toutou, N. Roussel, C. Lanos, Cement and Concrete Research 35,1891-1899, 2005

[2] A. Perrot, C. Lanos, P. Estellé, Y. Mélinge, Rheologica Acta 45, 457-467, 2006

[3] A. Perrot, C. Lanos, Y. Mélinge, P.Estellé, AERC 2006, Hersoninos, 2006

[4] R. Srinivasan, D. DeFord, S.P. Shah, Cement Science and Engineering 29 (1), 26-36, 1999

[5] X. Zhou, Z. Li, Journal of Materials in Civil Engineering 1, 28-35, 2005

[6] P.F.G. Banfill, RILEM, Glasgow, 319-326, 1996

[7] F. Decroix, Comportement rhéologique des mortiers et bétons frais vibrés : construction d'un modèle et optimisation des compositions, Thèse de doctorat, INSA Rennes, 1999

Nouvelle méthode de classification des pâtes et des suspensions

R. Vié^a, N. Azéma^a, J.C. Quantin^a, E. Touraud^b et M. Fouletier^a

^aCentre des Matériaux de Grande Diffusion ^bLaboratoire du Génie de l'Environnement Industriel Ecole des Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, 30319 Alès cédex, France

Résumé : Les propriétés et comportements des suspensions industrielles dépendent de nombreux paramètres tels que la taille, la forme et la surface des particules ainsi que les interactions interparticulaires, fortement influencées par la concentration massique de la phase dispersée. Dans le cadre d'une approche globale de caractérisation, le comportement à la sédimentation de suspensions modèles de kaolin ont été étudiées à l'aide d'un analyseur optique de suspensions concentrées (Turbiscan MA 2000). Sur la base de ces expérimentations, et dans le but de développer un moyen d'analyse transversal, un indice de séparation de phase (ISP) est proposé. A partir de l'évolution de cet indice il est possible d'effectuer une classification des suspensions en trois catégories: les suspensions diluées, concentrées et dures où les particules sont respectivement, indépendantes les unes des autres, en interaction physico-chimiques ou organisées en réseau de contacts. Une étude de l'impact du pH et de l'ajout de tensioactifs sur l'évolution de l'ISP a également été réalisée. Dans le cas de concentrations élevées, l'analyse optique a été complétée par des mesures rhéologiques en cisaillement plan-plan (rhéomètre Ares). La complémentarité entre l'analyse optique et la rhéométrie pourrait permettre de développer une procédure analytique applicable à de nombreux milieux divisés et permettre le développement d'essais de caractérisation transposables sur sites industriels.

Mots-clé : Interactions interparticulaires, sédimentation, classification, rhéologie

1. Introduction

La caractérisation des suspensions constitue un enjeu majeur dans le contrôle des procédés et de la qualité des produits finis, mais aussi dans la préservation de l'environnement, du fait de la présence fréquente de ces milieux dans de nombreux rejets.

La stabilité et les propriétés mécaniques des suspensions dépendent principalement de la taille des particules, de leur forme, de leurs interactions et de la concentration en matière solide. Par ailleurs, les propriétés de ces milieux n'évoluent pas de manière linéaire en fonction de ce dernier paramètre.

En se basant sur des classifications établies par des rhéologue comme P.Coussot, C.Ancey [1] et Th. F. Tadros [2] il est possible de distinguer trois types de suspensions : les suspensions diluées, les suspensions concentrées et les suspensions dures. Cette classification est principalement basée sur la corrélation entre les interactions interparticulaires prédominantes et les propriétés rhéologiques qui leur sont associées.

Chacun des ces types de suspension possède un mode de sédimentation qui lui est caractéristique. Au sein d'une suspension diluée les particules sédimentent indépendamment selon un processus de clarification. Dans le cas des suspensions concentrées, les particules s'influencent entre elles et sédimentent de manière globale en formant une structure plus ou moins lâche, on parle alors de régime de sédimentation en masse. Pour des suspensions dures, l'organisation des particules devient suffisamment dense pour développer une force de compression significative. On parle alors de sédimentation en régime de compression [3].

Ces travaux proposent une nouvelle méthode de caractérisation des interactions interparticulaires au travers de l'étude de la cinétique de sédimentation des suspensions par analyse optique. Les suspensions contenant une forte teneur en matière solide ne pouvant pas être analysée par des mesures optiques ont été étudiées par des mesures rhéométriques.

2. Matériels et méthodes

Nos expériences ont été réalisées avec du kaolin fourni par la Société Prolabo (N⁰ CAS 1332-58-7). L'évolution de la cinétique de sédimentation en fonction de la fraction massique a été étudiée à température ambiante (21°C) à l'aide d'un analyseur optique de suspensions concentrées Turbiscan MA 2000 de la Société Formulaction. Les échantillons placés dans une cellule de verre cylindrique sont analysés à l'aide d'un faisceau lumineux émis dans le proche infrarouge (850 nm) qui balaye la colonne de sédimentation sur toute sa hauteur en 20 secondes. Les photons transmis et rétrodiffusés sont analysés par des détecteurs place respectivement à 0° et 135° du rayon incident. 41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie

L'étude des propriétés rhéologiques des suspensions a été réalisée dans une sale climatisée à 21°C à l'aide d'un rhéomètre rotationnel ARES de la Société TA Instrument utilisé en géométrie plan-plan. Dans le cadre des expériences qui ont été menées, l'ensemble des mesures a été effectué à l'aide de plateaux d'aluminium d'un diamètre de 50 mm et striés afin d'éviter le phénomène de glissement aux parois comme le préconisent de nombreux rhéologues qui ont étudié ce type de milieux [1] [4]. Les essais ont été réalisés en écoulement et à déformation imposée. Ils ont été réalisés avec un entrefer de 0.5 mm et un balayage de vitesses de 10 à 1000 s⁻¹, 10 points ont été mesurés par décades avec 10 secondes d'écart entre chaque point. L'analyse de tous les échantillons a été répétée 5 fois.

3. Résultats

3.1 Analyse optique des suspensions sans ajouts

Les spectres du haut et du bas de la figure 1 correspondent respectivement aux suspensions diluées et concentrées. L'allure des spectres des suspensions qui sédimentent en compression est similaire à celle qui sédimentent en masse. Par souci de clarté, une description schématique de la cellule d'analyse correspondant à la fin de l'expérience (dernier temps) est également représentée.

L'axe des abscisses représente la hauteur de la suspension et celui des ordonnées, le pourcentage de lumière transmise ou rétrodiffusée. Le code couleur de la colonne de droite, quant à lui, permet d'établir la correspondance entre un balayage donné et le moment auquel il a été réalisé.

Le suivi de l'évolution de l'épaisseur du signal de transmission en fonction du temps a permis de déterminer la cinétique de clarification alors que la hauteur de la colonne de sédimentation (Hc) et la hauteur du sédiment (Hs) ont été déterminées à partir du signal de rétrodiffusion (Figure 1). De manière à comparer de manière pertinente l'évolution de la vitesse de clarification, nous avons choisi de mesurer l'épaisseur du signal de transmission à une valeur fixée à 2 %.

A partir des ces spectres, nous avons également proposé un nouveau paramètre : l'Indice de Séparation de Phase. Il a été établi dans l'objectif de proposer un paramètre global de caractérisation pouvant être obtenu par une mesure rapide et applicable au plus grand nombre de suspensions possible. Il est défini (équation 1) comme le rapport entre la hauteur du sédiment 15 minutes après le début de la sédimentation et la hauteur de la colonne de sédimentation multipliée par le pourcentage moyen de rétrodiffusion du sédiment (calculé par le logiciel pilotant l'appareil).



Figure 1 : Spectres de transmission et de rétrodiffusion selon le mode de sédimentation

Ce paramètre prend à la fois en compte la hauteur du sédiment et la quantité de matière contenue dans ce sédiment il est ainsi lié à l'état d'agglomération de la suspension. En effet, le signal de rétrodiffusion dépend directement de la concentration et de la taille des particules de la suspension [5].

$$ISP = \frac{Hs_{15}}{Hc} \cdot Bs\% \qquad (\text{équation 1})$$

Avec : ISP : l'indice de séparation de phase (adimensionnel) Hs_{15} : la hauteur du sédiment (mm) à 15 minutes Hc : la hauteur de la colonne de sédimentation (mm) Bs% : le pourcentage de rétrodiffusion moyen du sédiment (adimensionnel).

Nous avons mesuré les variations de l'indice de séparation de phase et de la cinétique de clarification pour différentes suspensions de kaolin dans l'objectif de comparer le nouvel indice que nous proposons avec une analyse plus usitée. Les variations de l'ISP et de la vitesse de clarification permettent de distinguer trois zones : 1, 3 et 5 correspondant chacune à un type de suspension et deux zones intermédiaires correspondant aux parties 2 et 4 de ce même graphe.

41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie



Figure 2 : Variations de l'ISP et de la vitesse de clarification en fonction de la fraction massique

Le domaine de concentration étudié s'étends de 0,2 % à 40 % en fraction massique. Pour des concentrations inferieures à 0,2 % le front de sédimentation n'est pas observable. Les suspensions dont la fraction massique dépasse 40 %, possèdent une viscosité trop importante pour qu'une mise en œuvre correcte des échantillons puisse être effectuée.

Zone 1 : les suspensions diluées (entre 0,2 et 1 %)

Dans ce domaine de concentration, la vitesse de clarification est faible (< 3 mm/min) et pratiquement indépendante de la concentration. La valeur de l'ISP est petite (< 5%) et augmente peu avec la fraction massique. Ce comportement correspond à un sédiment de faible volume vraisemblablement constitué de particules peu agglomérées. Dans cette zone les particules sont indépendantes les unes des autres du point de vue des interactions colloïdales.

Zone (intermédiaire) 2 (entre 1,5 et 3,5)

Dans ce domaine, la vitesse de clarification demeure faible (moins de 0,5 mm/min) et quasiment constante avec la fraction massique alors que l'ISP croît rapidement. En raison du gradient de concentration mentionné dans le paragraphe précédent et des fractions massiques initiales plus élevées, des interactions colloïdales deviennent possibles au bout d'un certain temps dans la partie basse de la colonne de sédimentation. Ainsi des agglomérats peuvent se former au fond de la cellule d'analyse ce qui accélère, dans cette partie la vitesse de sédimentation. De plus, les agglomérats qui occupent un volume plus important que leurs particules constitutives [6] contribuent à accélérer l'augmentation de la hauteur du sédiment lorsque la concentration augmente.

Zone 3 : les suspensions concentrées (entre 4 % et 9 % La zone 3 est caractérisée par une forte augmentation de la vitesse de clarification. Dès le début du processus de sédimentation, les particules de kaolin sont suffisamment proches pour interagir et sont organisées en agglomérats. On peut observer un changement du processus de sédimentation ; les particules sédimentent en masse. Dans ce mode de sédimentation le mouvement de l'eau est gênée par la structure formée par les particules ce qui explique que la vitesse de clarification après sa brusque augmentation au début de la zone décroît ensuite pour des fractions massiques croissantes.

Zone (intermédiaire) 4 (entre 9,5 % et 16 %)

Dans cette zone la vitesse de clarification est fortement ralentie ainsi que l'évolution de l'indice de sédimentation en fonction de la fraction massique. Ici les contacts qui ont lieu entre les particules (ou les agglomérats) pendant la sédimentation deviennent plus nombreux. L'augmentation de la concentration en particules et leur proximité entre impliquent que les agglomérats ne peuvent plus grossir sans se gêner. Ainsi, les agglomérats deviennent de plus en plus petits lorsque la concentration augmente et sont capables de former des structures plus denses qui engendrent une évolution moins importante de l'indice de séparation de phase.

Zone 5 : les suspensions dures (> 16 %)

Dans ce domaine tous les agglomérats de particules forment un réseau de contacts dans la totalité du volume de la suspension. La sédimentation devient lente et ne peut s'effectuer que par compression. Cependant l'indice de séparation de phase continue d'augmenter avec la fraction massique en raison de la dépendance du pourcentage de rétrodiffusion vis-à-vis de la fraction volumique.

3.2 Influence du pH et des tensioactifs sur l'ISP

Afin d'étudier l'impact d'une modification des interactions colloïdales entre les particules. Plusieurs sériés de mesures de l'ISP ont été effectué à des pH différents et également en présence de polyacrylate de sodium (PA) Figure 3. Les pH acides contribuent généralement l'agglomération du kaolin, alors que les pH basiques s'opposent à ce phénomène [7]. Le polyacrylate de sodium utilisé comme dispersant dans de nombreux secteurs industriels contribue, comme les pH basiques, à une meilleure dispersion du kaolin.



Figure 3 : Variation de l'ISP en fonction de la fraction massique pour différentes formulations

Les mesures réalisées à pH 4 révèlent une disparition du domaine des suspensions diluées, ce qui caractérise le fait que le phénomène d'agglomération est favorisé pour les pH acides.

Les mesures à pH 11 et en présence de polyacrylate de sodium montrent une disparition du domaine des suspensions concentrées. Le domaine des suspensions diluées est étendu et la suspension passe dans le domaine des suspensions dures de manière abrupte au delà de 15 %. Il apparait ainsi qu'à cette concentration élevée où l'agglomération devient possible un réseau de contact entre les agglomérats constitue en même temps que leur formation. Le fait que le domaine des suspensions diluées soit plus étendu et que la partie relative aux suspensions concentrée ne soit plus visible révèle que le phénomène d'agglomération des particules s'observe pour des concentrations plus élevées. Ces observations confirment une meilleure dispersion des particules due à l'inhibition du phénomène d'agglomération à pH basique. Des observations similaires dans le cas du polyacrylate de sodium permettent également de mettre en évidence ces propriétés dispersantes.

3.3 Analyse rhéométrique des suspensions dures

Dans le but d'étudier les suspensions possédant une fraction massique supérieure à 40 %, une étude des propriétés rhéologiques des suspensions de kaolin sans ajouts en fonction de la concentration en solides a été menée (Figure 3). Les fractions massiques ayant pu être analysées s'étalent entre 30 % et 55 %. En dessous de cette plage de concentration les viscosités sont trop faibles pour être analysées correctement par le détecteur. Au delà, les suspensions subissent un phénomène de fracturation dès le début de l'analyse, rendant les mesures impossibles. Ce phénomène perturbateur est par ailleurs présent dans le cas des échantillons à 50 (pour les deux derniers points) et à 55 % au-delà de 100 s⁻¹. Cependant la majeure partie des rhéogrammes de ces suspensions reste correcte, leur analyse demeure donc possible.



Figure 4 : Etude des suspensions dures par rhéométrie

La totalité de ces suspensions sont rhéofluidifiantes, l'évolution de leur viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement peut être modélisée par l'équation d'Oswald (Equation 2).

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \qquad (\text{équation } 2)$$

Avec : η : viscosité (Pa. s⁻¹), $\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement (s⁻¹) K : coefficient de consistance (Pa.s⁻ⁿ), n : indice de comportement (adimensionnel).

n reste quasiment constant d'un échantillon à l'autre $0,28 \pm 0,05$, ainsi tous les rhéogrammes apparaissent comme parallèles sur l'échelle bi-logarithmique de la figure 3. K évolue exponentiellement sans discontinuités. Il apparait, qu'il n'y aucun changement dans le comportement de la suspension dans ce domaine de concentration. Ces résultats viennent confirmer le sens physique du plateau observé aux fortes concentrations.

4. Conclusion

Au regard des expériences menée sur des suspensions de kaolin de concentrations et de formulations différentes, l'ISP semble adapté pour la caractérisation de la stabilité, les interactions interparticulaires et de la l'état d'agglomération. Le domaine d'analyse peut être étendu aux fortes fractions massiques en réalisant des mesures rhéométriques en écoulement. Le coefficient de consistance K de l'équation d'Oswald peut être mis en corrélation avec la fraction massique. La complémentarité de ces deux techniques en termes de concentrations analysables nous a permis de proposer une approche transversale de caractérisation.

^[1] P. Coussot and C. Ancey, *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*, EDP Sciences, Les Ulis, 1999.

^[2] Th. F. Tradros, *Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions*, Adv. Colloid Interface Sci. 68 (1996) 97-200.

^[3] B. Fitch, Sedimentation of flocculent suspensions: state of the art, AIChE J. 25 (6) (1979) 913-930.

^[4] A. Papo, L. Piani and R. Ricceri, *Sodium tripolyposphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions: rheological characterization*, Colloids surf., A. 201 (2002) 219-230.

^[5] O. Mengual, G. Meunier, I. Cayre, K. Peuch and P. Snabre, *TURBISCAN MA 2000: Multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis*, Talanta. 50 (2) (1999) 445-456.

^[6] J. Gregory, *The density of particle aggregates*, Wat. Sci. Tech. 36 (4) (1997) 1-13.

^[7] O. Cuisset, *Propriétés électrocinétiques des particules argileuses. Application de la méthode électrophorétique aux problèmes d'environnement et d'identification des sols,* étude réalisée au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

INDEX

ABELARD, P.	135	BRULE, B.	87
ABIVIN, P.	275	BRUN-COTTAN, J.C.	15, 19
ADRIA-CASAS, M.A.	243	BRUNET, L.	221
AIT MESSAOUDENE, N.	229	CAILLAUD, J.	15
AKIL, S.	197	CARDINET, C.	259
ALLAIN, C.	115, 181, 185	CARREAU, P.J.	151
ALVAREZ, O.	213	CASSAGNAU, P.	91
AMARE, A.	83	CATON, F	123,189, 213
AMIAR, F.	287	CHAFA, R.	165
ANNE-ARCHARD, D.	235	CHAHOUR, K.	283
AOUIFI, M.	301	CHAOUCHE, M.	143
ARGILLIER, J.F.	275	CHARTIER, T.	135
AUSIAS, G.	67, 151	CHÂTEAU, X.	59
AXELOS, M.A.V.	151	CHAUCHAT, J.	79
AZEMA, N.	301	CHEVOIR, F.	51, 177
BARAVIAN, C.	123, 189, 197, 213	CHINESTA, F.	83
BARRACO-SERRA, M.	243	CHOPLIN, L.	55
BAUDEZ, J.C.	43, 47, 157	COMMEREUC, S.	147, 255, 263
BEAUME, G.	71	COULOMBEL, N.	181
BEKKOUR, K.	271	COUPEZ, T.	71, 87
BENAOUDA- ZOUAOUI, B.	229	COUSSOT, P.	5, 43, 193, 279
BENCHABANE, A.	271	CRAVE, A.	35, 161
BENMOUNAH, A.	267	DARQUE CERETTI, E.	239
BERNARD, J.	139	DAVID, L.	209
BERTON, G.	259	DELOFFRE, J.	15
BERTRAND, F.	23, 103, 201	DIEUDE-FAUVEL, E.	43
BESQ, A.	19, 27, 99, 205	DILLET, J.	189, 197
BOISSON, H.	235	DU COLOMBIER, D.	235
BONN, D.	201	DUPRE, J.C.	209
BONNEFOY, O.	221	DURAND, C.	123
BOURAS, R.	287	EBAGNININ, K.W.	271
BOUSQUET, C.	251	EL KISSI, N.	83

ESTELLE, P.	107, 293, 297	HUYNH, H.T.	165
FALL, A.	201	ILLIK, A.	147
FAN, X.J.	67	JARNY, S.	99, 209, 217
FATIMI, A.	247	JOSSIC, L.	119
FAURE, S.	251	KACI, S.	283, 287
FELDER, E.	239	KAZA, G.L.	239
FERNANDEZ, E.	243	KHERIBET, R.	267
FISCHER, J.	127	KHODJA, M.	267
FOULETIER, M.	301	KOWALSKI, S.	135
FOURAR, K.	267	LAGERGE, S.	251
FRAISSE, F.	263	LAGUIONIE, P.	35, 161
GAUCHET, S.	259	LANOS, C.	35, 107, 161, 169, 173, 293, 297
GAUDIN, S.	263	LAURE, P.	71
GAULARD, F.	177	LAURENT, A.	131
GHAMRI, N.	87	LE, M.H.	71
GOMEZ, E.	259	LEBOEUF, M.	87
GOVIN, A.	263	LEGORJU, K.	259
GRAIILLAT, C	91	LEMAITRE, A.	63, 225
GROSSIORD, J.L.	131	LENOBLE, M.	95
GUERRIER, B.	185	LEQUEUX, F.	11
GUESLIN, B.	181	LEROUX, F.	147
GUIFFANT, G.	131	LERTWIMOLNUN, W.	151
GUILLEMIN, J.P.	221	LESOURD, S.	15
GUILLOU, S.	19, 27, 79	LESUEUR, P.	15
GUYONNET, R.	263	LEVITA, G.	169
HAMMERLI, C.H.F.	127	LOPEZ, J.	243
HAMMOUTI, A.	225	MAGNIN, A.	119
HAUSSONNE, J.M.	139	MAHAUT, F.	193
HENAUT, I.	31, 275	MAKHLOUFI, R.	27, 205
HERBERT, V.	235	MARCHAL, P.	55
HERZHAFT, B.	181	MARCHETTI, A.	169
HORIMEK, A.	229	McKENNA, T.F.	91
HOUIVET, D.	139	MELINGE, Y.	35, 161, 173, 293, 297
HUANG, N.	201	MEO, S.	259
HUSAR, B.	255	MEROZ, P.	259

MICAELLI, F.	169	ROUSSEAU, G.	119
MILLS, P.	75	ROUSSEL, N.	177, 193, 279
MOAN, M.	275	ROUX, J.N.	51
MONNET, Ph.	39, 99, 217	SAADAOUI, H.	111
MORANVILLE, M.	143	SAID, D.	287
MORCEL, J.	259	SAILER, I.	127
MOUGEL, J.	123, 213	SANCHEZ, C.	197
NAAIM, M.	51	SANTA-CRUZ, A.	205
NAUROY, J.F.	31	SCHWEITZER, T.	127
NAVE, J.C.	225	SERON, A.	131
NGUYEN, K.D.	79	SILVA JACINTO, R.	1
NGUYEN, T.L.H.	279	SNABRE, P.	95, 111
OVARLEZ, G.	23, 103, 193, 201	STAWARCZYK, B.	127
PANTET, A.	39, 99, 217	SURIA-LLADO, P.	201
PAUMIER, S.	39	TALINI, L.	115, 181, 185
PEITI, C.	239	TANNER, R.I.	67
PENASSO, A.	161	TASSIN, J.F.	247
PERRIN, M.Y.	239	THIEBOT, J.	19
PERROT, A.	107, 293, 297	THOMAS, G.	221
PEYSSON, Y.	181	THOMAS, L.	209
PHAM VAN BANG, D.	23	TORRES-CAMARA, R.	243
PHILIPPE, C.	99, 217	TOURAUD, E.	301
PHILIPPE, S.	15	TRUNG, K.L.	59
PIGNON, F.	189	VALLE, V.	209
PISHAVAEI, M.	91	VAN DAMME, H.	43
PLANTARD, G.	111	VERGNES, B.	87, 151
PONTON, A.	131	VERNEY, V.	147, 255, 263
POULIGNY, B.	95, 111	VERON, J.	157
POUPINET, N.	15	VIE, R.	301
PRULIERE, E.	83	VINCENT, B.	173
QI, X.	19, 27	VLAD, M.M.	243
QUANTIN, J.C.	301	VUILLERMOZ, C.	147
RAMBEAUD, L.	115	WEISS, P.	247
RANGANATHAN,	259	WERCKERLE, A.	221
RODTS, S.	103	YAMMINE, J.	143
ROGNON, P.	51		













