

École doctorale 182 : Physique et Chimie Physique

Collaboration IPCMS/Sika

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'Université de Strasbourg

Spécialité doctorale "Physique-Chimie"

devant être présentée et soutenue publiquement par

Maxime Liard

le 19 novembre 2015

Suspensions concentrées : systèmes non newtoniens et thixotropie sous écoulement

Jury

M. Pascal Hébraud,	Directeur de recherche, CNRS IPCMS	Directeur de thèse
M. Didier Lootens,	Docteur Principal Scientist SIKA Schweiz	Examineur
M. Nicos Martys,	Principal Scientist, NIST	Examineur
M. René Müller,	Professeur, Université Strasbourg	Examineur
M. Guillaume Ovarlez,	Directeur de recherche, Université de Bordeaux	Rapporteur
M. Jan Vermant,	Professeur, ETH Zürich	Rapporteur

Université de Strasbourg

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS)

UMR CNRS 7504, F-67034, Strasbourg Cedex 2, France

**T
H
È
S
E**

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Pascal Hébraud, pour m'avoir guidé tout au long de ce travail de recherche. Tu as toujours été disponible pour discuter des résultats, des futures expériences à réaliser ou encore pour écrire un nouveau modèle, chacune de tes interventions ont été l'occasion pour moi d'apprendre quelque chose. Ces trois années à travailler ensemble ont été très formatrices.

Je remercie également l'entreprise Sika pour avoir financé cette thèse et pour l'aide technique que les différents membres du groupe Material Physics de Sika Zürich ont su m'apporter. En particulier, je voudrais remercier Didier Lootens pour la confiance qu'il a su m'accorder et pour ses connaissances scientifiques dans le domaine de la rhéologie; et Patrik Kuhn pour m'avoir aidé à résoudre pas mal de problèmes techniques!

Je n'oublie pas Nicos Martys et Clarissa Ferraris pour leur accueil chaleureux lors de mes quelques semaines passées dans les laboratoires du NIST aux Etats-Unis. Cette expérience a été très enrichissante pour moi que ce soit du point de vue scientifique ou humain.

Cette thèse n'aurait pas pu se dérouler aussi bien sans la présence du personnel très qualifié de l'Institut de Physique et de Chimie de Strasbourg. Je voudrais remercier l'équipe informatique, en particulier Dominique Quince pour sa disponibilité, l'équipe de support technique avec une mention pour Gauthier Dekyndt et Nicolas Beyer, et enfin Estelle Brunette pour son efficacité au secrétariat.

Aussi, merci à tous les membres du groupe BIOSOFT pour les discussions scientifiques ou non autour d'un café ou lors des meetings du vendredi après-midi. Ce fût un plaisir de partager des moments avec Wilfried Grange, Stanislav Makarchuk, Stéphane Delpax et mon ancien collègue de l'ESPCI Alban Debacker. Une petite pensée pour tous les stagiaires du groupe, et un grand merci à Jérémy Sautel pour son travail effectué à mes côtés sur l'expérience des jets. Je n'oublie pas mes collègues de bureau

Monica Sanches Piaia, Jiwan Kim (post-doc), Sacha Maillot et Erwan Terrier.

Un grand merci à mes amis, mes parents et toute ma famille qui m'ont permis de penser un peu à autre chose que ma thèse pendant ces trois années. J'ai vraiment beaucoup apprécié leur soutien et les moments passés ensemble.

Je tiens à remercier Guillaume Ovarlez et Jan Vermant pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi que les autres membres du jury Didier Lootens, Nicos Martys et René Müller.

Enfin, je terminerai par remercier Lucile, pour son soutien de tous les jours et sa faculté à me remonter le moral dans les moments de doute. Merci également pour avoir corrigé mes innombrables fautes! Merci pour tout.

Table des matières

Introduction	9
1 Suspensions non-Newtoniennes	13
1.1 Introduction	13
1.1.1 Contexte	13
1.1.2 Evolution de la viscosité avec la fraction volumique pour des fluides Newtoniens.	15
1.1.3 Dépendance de la viscosité avec le taux de cisaillement	18
1.1.4 Evolution de la viscosité avec la fraction volumique pour des matrices non-Newtoniennes	20
1.2 Expériences	23
1.2.1 Système modèle	23
1.2.2 Protocole	24
1.2.3 Résultats	25
1.2.4 Questions soulevées par ces expériences de rhéologie.	31
1.3 Simulations numériques réalisées au NIST	34
1.3.1 Modélisation de la matrice	34
1.3.2 Ajout de sphères	36
1.3.3 Valeurs numériques utilisées lors des simulations SPH	37
1.3.4 Comparaison simulations/expériences	37
1.4 Analyse des simulations numériques de type SPH.	39
1.4.1 Vérifications préliminaires : importance de l'étude de la microstructure	39
1.4.2 Etude de la microstructure via les distributions des taux de cisaillement locaux	47
1.4.3 Rescaling des distributions des taux de cisaillement locaux en une courbe maîtresse.	51
1.4.4 Lien entre les facteurs de rescaling microscopiques et macroscopiques	55

TABLE DES MATIÈRES

1.5	Conclusion	57
2	Thixotropie sous écoulement	61
2.1	Contexte	61
2.1.1	Les interactions mises en jeu	61
2.1.2	Thixotropie	71
2.1.3	La compétition entre agglomération et rupture des agrégats . . .	74
2.1.4	Mesures rhéologiques en oscillation	77
2.1.5	Rhéologie de suspensions attractives	77
2.1.6	Conclusion	79
2.2	Système modèle et protocoles expérimentaux	79
2.3	Evidence d'un maximum du module élastique lors de la reconstruction .	81
2.4	Evolution du phénomène avec l'amplitude des oscillations lors de la phase de reconstruction	85
2.5	Etude de l'impact de différents paramètres physico-chimiques pour des mesures à l'amplitude critique	89
2.5.1	Impact de la fraction volumique	89
2.5.2	Impact d'une modification du potentiel d'interaction via la con- centration en sel	92
2.5.3	Récapitulatif des effets des paramètres physico-chimiques	94
2.5.4	Une histoire différente	96
2.5.5	Idées pour la construction d'un modèle	98
2.5.6	Discussion	99
2.6	Conclusion	109
3	Jets de suspensions concentrées	111
3.1	Introduction	111
3.1.1	Écoulement de suspensions concentrées avec surface libre	112
3.1.2	Physique des jets	117
3.1.3	Jet de suspensions très concentrées: pourquoi et comment? . . .	120
3.2	Expériences	121
3.2.1	Matériels et Méthodes	121
3.2.2	Les paramètres physico-chimiques dépendants de la fraction vo- luminique ϕ	124
3.2.3	Les nombres adimensionnés pertinents	125
3.2.4	Expériences réalisées	128
3.3	Diagramme de phases	128
3.3.1	Régime purement inertiel $\phi < 50\%$	128

TABLE DES MATIÈRES

3.3.2	Apparition des instabilités de Plateau-Rayleigh $50\% < \phi < 55\%$.	131
3.3.3	Phase de dropping $55\% < \phi < 57\%$	135
3.3.4	Oscillation tranverse du jet $57\% < \phi < 58\%$	138
3.4	Conclusions	148
Conclusion		151

TABLE DES MATIÈRES

Introduction

Cette thèse a été réalisée en collaboration avec Sika, une entreprise internationale spécialisée dans les matériaux de construction. L'objectif de ce travail est d'apporter des éléments de réponses pour différents problèmes rencontrés sur le terrain ou dans les laboratoires qui concernent les matériaux cimentaires. Ces matériaux sont couramment utilisés et malgré cela, leur chimie et leur physique ne sont pas totalement comprises. Le matériau cimentaire le plus simple est appelé pâte de ciment : c'est une dispersion de particules minérales réactives dans un liquide aqueux. Ces particules agissent comme liants hydrauliques, elles s'hydratent pour former une pâte qui va durcir au cours du temps. Le ciment commun, appelé ciment Portland, est constitué de 80% de calcaire et de 20% d'argile [1].

Derrière cette simplicité apparente dans la préparation de la pâte (un mixeur suffit), et au regard du faible nombre de composants, se cache en réalité une grande complexité physico-chimique. En effet, il existe un fort potentiel d'interaction entre les particules de ciment qui est à l'origine de cette aspect pâteux. Les particules de ciment présentent en plus une large distribution de taille entre 1 et $100\mu m$ [2], et une grande diversité de formes puisque ces particules peuvent être plus ou moins sphériques (voir cliché de [3]). Le fait que ces particules soient également réactives se traduit par trois phases : la première correspond à la dissolution d'ions jusqu'à saturation de la solution, puis d'une phase de faible réactivité chimique qui correspond à la période dormante, puis la dernière correspond à la prise de la pâte de ciment. Ces différentes étapes sont visibles sur un graphe de calorimétrie comme celui montré dans la Figure 1 où le premier pic visible avant 5 minutes correspondant à l'hydratation et le second pic à partir de 200 minutes correspond au début de la prise. Ces différentes étapes correspondent à différents états de surface et à une chimie différentes, Vernet [4] a simulé l'évolution de l'état du ciment au cours du temps. Avant la prise, les études se focalisent sur la rhéologie de la pâte [5] [6] tandis qu'après la prise, lorsque la pâte a durci, ce sont les propriétés mécaniques (de résistance et de contrainte à la rupture [7] [8]) qui sont intéressantes. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes concentrés sur ce qu'il se

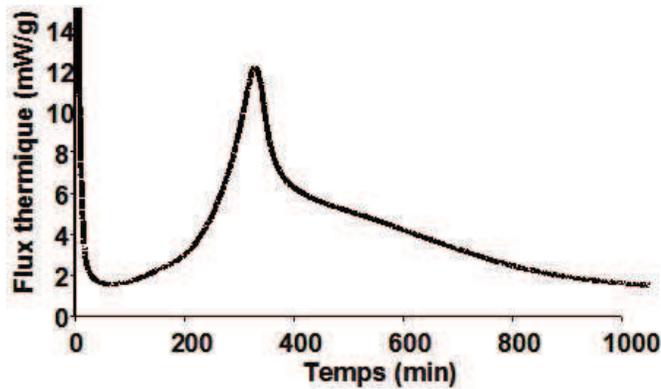


Figure 1: Courbe de calorimétrie d'une pâte de ciment : le premier pic correspond à la dissolution des ions tandis que la second correspond à la prise, entre les deux se trouvent la période dormante. D'après A.Nonat

passé avant la prise, c'est-à-dire la rhéologie de suspensions concentrées.

En pratique, les faibles propriétés mécaniques d'une pâte de ciment limitent son utilisation. Les professionnels du bâtiment ont recours à des matériaux dérivés de ces pâtes comme le mortier ou le béton. Un mortier est une pâte de ciment à laquelle sont ajoutés des granulats fins ou du sable, ce mélange permettant d'améliorer grandement les propriétés mécaniques. Un mortier est par conséquent une suspension de granulats millimétriques dans une suspension plus fine de poudre cimentaire. Le système est d'autant plus compliqué qu'une pâte de ciment (avant la prise) n'est pas un fluide newtonien, c'est-à-dire que sa viscosité est fonction du taux de cisaillement. L'objectif du premier chapitre de cette thèse est d'étudier les propriétés rhéologiques d'une suspension non-Newtonienne de granulats. En raison de la complexité physico-chimique d'un mortier, nous avons choisi d'utiliser un système modèle. Les granulats fins seront remplacés par des billes de silice de $100\mu\text{m}$: cela nous permet de garder le caractère minéral du sable ainsi que l'ordre de grandeur de son rayon. Le principal avantage est de pouvoir choisir une distribution de taille de particules très piquée et d'avoir des particules parfaitement sphériques. Ces particules de silice seront dispersées dans une solution de polymère rhéofluidifiante, ou dans une suspension rhéoépaississante constituée de particules plus fines. Nous pouvons ainsi étudier comment les propriétés rhéologiques de ces matériaux dispersants sont modifiées lorsque des particules sont ajoutées. Ces deux milieux dispersants miment une pâte de ciment : dans le cas général une pâte de ciment est rhéofluidifiante, mais elle peut également être rhéoépaississante à forte concentration en ciment et à haut taux de cisaillement [9] (voir Figure 2). L'utilisation d'un tel système modèle permet entre autre de

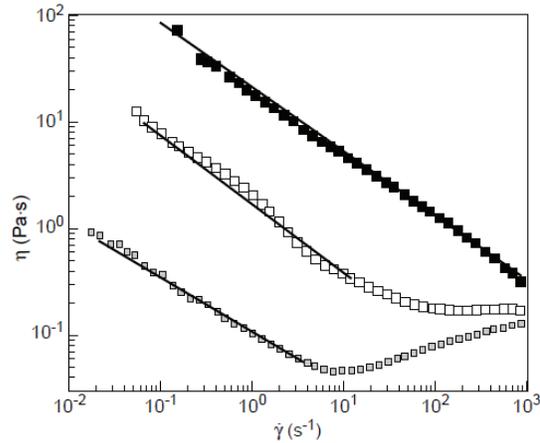


Figure 2: Courbe d'écoulement de pâtes de ciment préparées sans (courbe du haut, $\phi = 0.45$) ou avec des quantités croissantes de plastifiants ($\phi = 0.51$ and Plastifiant/ciment = 0.2 and 0.4% en masse pour la courbe du milieu et du bas, respectivement). D'après Lootens D Lootens et al. [9]

se focaliser sur la physique du problème et de laisser la contribution de la chimie de côté.

Néanmoins, on ne peut pas oublier qu'avant la prise les particules de ciment sont attractives. Cette attractivité se traduit par la présence d'une contrainte seuil [10] mais également par le caractère rhéofluidifiant d'une pâte de ciment sous écoulement. L'agrégation entre les particules de ciment engendre le caractère thixotrope de cette pâte [11] : ses propriétés rhéologiques sont également dépendantes du temps. Par exemple, elle a besoin d'un certain temps pour retrouver la valeur de sa contrainte seuil au repos lorsqu'elle a été préalablement cisailée puisqu'il faut alors reformer la microstructure qui a été détruite par le cisaillement. La thixotropie a été étudiée en détail en ce qui concerne les systèmes dilués mais les phénomènes sont moins bien décrits/compris dans le cas de suspensions plus concentrées [12]. La principale critique qui peut être faite au regard de ces études concerne leur caractère 'post-mortem' : en effet la microstructure n'est étudiée qu'une fois l'équilibre atteint, c'est-à-dire un fois que la floculation est terminée. Nous souhaitons réaliser des expériences qui peuvent être qualifiées d'"in-vivo" en étudiant comment une suspension attractive flocule sous écoulement. Cette étude fera l'objet de notre second chapitre et là encore nous allons utiliser un système modèle pour mieux cibler notre problématique. Des billes de silice colloïdales de $0.5\mu\text{m}$ de diamètre seront diluées dans de l'eau et le potentiel attractif entre elles sera contrôlé en ajoutant des sels de CaCl_2 à différentes concentrations. L'objectif est de suivre la floculation sous écoulement faible (oscillations à faible

Introduction

amplitude, peut-être suffisante pour casser des flocs de particules [13]) en mesurant l'évolution des modules élastiques G' et de perte G'' en fonction du temps pour différentes sollicitations.

Enfin, l'une des problématiques les plus importantes concerne la mise en oeuvre de ces matériaux cimentaires. En effet, ces matériaux subissent souvent des étapes de pompage pour lesquelles il est important de connaître leur comportement extensionnel. Ces matériaux peuvent subir d'autres types de sollicitations extensionnelles comme lorsqu'ils sont projetés (application pour les tunnels) ou imprimés comme pour les récents développements de projets d'impression de bâtiments. Ces deux dernières applications présentent une complication supplémentaire qui est la présence d'une surface libre : la suspension est directement en contact avec l'atmosphère environnante. L'objectif du troisième et dernier chapitre sera d'étudier, au travers d'un système modèle composé de billes de silice de diamètre $2\mu m$ dans de l'eau, le comportement élongationnel d'une suspension concentrée avec une surface libre. Lors d'un tel écoulement, on explore une large gamme de taux de cisaillement, or on sait que le comportement rhéologique d'une suspension dépend du taux de cisaillement. Lors de nos expériences de jets de suspensions concentrées, on peut donc s'attendre à des conséquences significatives sur la forme d'un jet de suspension concentrée.

Ainsi cette thèse s'articule autour de plusieurs problèmes concernant les matériaux cimentaires pour lesquels nous allons explorer à la fois une large gamme de concentration mais également de taux de cisaillement. Nous aborderons ces problèmes en les simplifiant par l'utilisation de systèmes modèles adaptés à chacun d'eux. Nous allons nous intéresser à différents types d'écoulement : on commencera par un cisaillement simple, puis un cisaillement oscillant pour finir avec un écoulement élongationnel. Nous espérons contribuer à la compréhension générale de la rhéologie de ces matériaux complexes.

Chapitre 1

Suspensions non-Newtoniennes

1.1 Introduction

1.1.1 Contexte

Dans le cadre de la rhéologie, un fluide est caractérisé par sa loi d'écoulement, c'est-à-dire la relation qu'il existe entre sa contrainte de cisaillement (σ) et le taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) auquel il est soumis. La viscosité se déduit directement des deux grandeurs physiques précédentes par la relation:

$$\sigma(\dot{\gamma}) = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (1.1)$$

Il est important de noter que la connaissance de la viscosité découle de la mesure simultanée de la contrainte de cisaillement et du taux de cisaillement. Deux types de mesures sont couramment effectuées selon le type de rhéomètre à disposition : des mesures à taux de cisaillement imposé où le moteur du rhéomètre tourne à une vitesse fixe correspondant au taux de cisaillement souhaité et on mesure la contrainte résultante, ou alors, on fait tourner le moteur à couple constant et on mesure sa vitesse. Les deux méthodes étant similaires, dans la suite pour des soucis de souplesse de la rédaction nous allons nous placer dans le cadre de mesures faites à taux de cisaillement imposé.

Ainsi une mesure de la contrainte pour un taux de cisaillement ne donne qu'une valeur de la viscosité pour un taux de cisaillement donné. Il existe donc deux grandes familles de fluides que l'on caractérise par la façon dont la viscosité évolue en fonction du taux de cisaillement.

- Les fluides **Newtoniens** sont des fluides dont la contrainte de cisaillement est

toujours proportionnelle au gradient de cisaillement appliqué. Il en résulte que la viscosité est constante et ne dépend pas du taux de cisaillement. Les fluides Newtoniens les plus connus sont l'eau, dont la viscosité à $20^\circ C$ vaut $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$, ou encore le miel dont la viscosité est de l'ordre de la dizaine de $\text{Pa}\cdot\text{s}$.

- Les fluides **non-Newtoniens** sont par conséquent des fluides dont la contrainte de cisaillement ne varie plus linéairement avec le taux de cisaillement. On peut distinguer plusieurs cas :

1. Les fluides **rhéofluidifiants** sont des fluides dont la viscosité diminue avec le taux de cisaillement. Les raisons physiques de cette diminution diffèrent selon les systèmes. Dans le cas de particules de latex à faible taux de cisaillement et à partir d'une certaine fraction volumique, cela s'explique par des interactions hydrodynamiques qui induisent un alignement de ces particules. Cela a été montré par diffusion de neutrons aux petits angles [14]. En règle générale les solutions de polymères fondus sont rhéofluidifiantes puisque les chaînes de polymères ont tendance à s'aligner le long des lignes de courants ce qui entraîne une réduction de la résistance à l'écoulement et donc une diminution de la viscosité. La diminution de la viscosité a lieu lorsque le temps de réarrangement du polymère devient de l'ordre de grandeur du temps caractéristique du cisaillement. Soit τ^r le temps de réarrangement interne du polymère, alors le taux de cisaillement critique sera $\dot{\gamma}^r \approx (\tau^r)^{-1}$.

2. Les fluides **rhéoépaississants** ont leur viscosité qui augmente avec le taux de cisaillement. L'explication physique de ce phénomène est encore discutée, il existe en particulier deux théories principales pour le modéliser. La première théorie est fondée sur la friction solide entre les particules à hautes fractions volumiques comme l'a montré Fernandez et al. [15], de plus Seto et al [16] ont montré que le rhéoépaississement discontinu (DST) observé dans de nombreuses suspensions concentrées pouvait être simulé numériquement en introduisant de la friction entre les contacts. La friction semble donc essentielle pour expliquer ce phénomène. Il existe également une seconde théorie basée sur un écoulement de lubrification entre les particules. Le rhéoépaississement intervient lorsque cet écoulement est trop lent pour les séparer : Farr et al ont utilisé un modèle utilisant les forces de lubrification [17] où ils ont montré que la taille des clusters de particules tendait vers

l'infini lors du rhéoépaississement. Parmi les fluides rhéoépaississant on peut citer une suspension de fécule de maïs dans de l'eau ou encore une suspension très concentrée de sphères dures ($\phi > 60\%$).

3. Les fluides **à seuil** ou dit de **Bingham**, sont caractérisés par une contrainte non-nulle à taux de cisaillement faible. Ainsi ces fluides ne peuvent commencer à s'écouler que si on applique une contrainte σ_y supérieure à la contrainte seuil σ_0 . Au delà de cette contrainte seuil, le fluide peut très bien suivre une loi de fluide Newtonienne. L'explication physique de ce phénomène est la présence d'une structure au repos qui oppose une résistance à l'écoulement, une fois que la contrainte appliquée est suffisante pour casser cette structure le fluide peut commencer à s'écouler. Une pâte de ciment par exemple, est un fluide à seuil à cause des interactions attractives entre les grains de ciments qui lui donne une structure résistante à l'écoulement pour les faibles contraintes.

Sur la Figure 1.1, la contrainte de cisaillement a été représentée en fonction du taux de cisaillement pour les différents fluides décrits précédemment. Une loi de fluide approchée a été utilisée dans cette représentation où la contrainte est liée au taux de cisaillement par une loi de puissance décrite par l'équation 1.2. σ_0 est non-nulle dans le cas d'un fluide de Bingham, un exposant $n = 1$ caractérise un fluide Newtonien alors qu'un exposant supérieur ou inférieur caractérise respectivement un fluide rhéoépaississant et rhéofluidifiant.

$$\sigma(\dot{\gamma}) = \sigma_0 + K.\dot{\gamma}^n \quad (1.2)$$

1.1.2 Evolution de la viscosité avec la fraction volumique pour des fluides Newtoniens.

L'ajout de particules ou de polymères dans un fluide newtonien a déjà été largement décrit dans la bibliographie, et de nombreuses formules analytiques ont vu le jour. Elles sont exactes dans le cas où la suspension est diluée, c'est-à-dire où la fraction volumique est si faible que les particules sont en moyenne trop éloignées les unes des autres pour devoir prendre en compte quelque interaction à courte ou longue distance. En revanche lorsque la fraction volumique augmente fortement, les interactions entre particules ne sont plus négligeables.

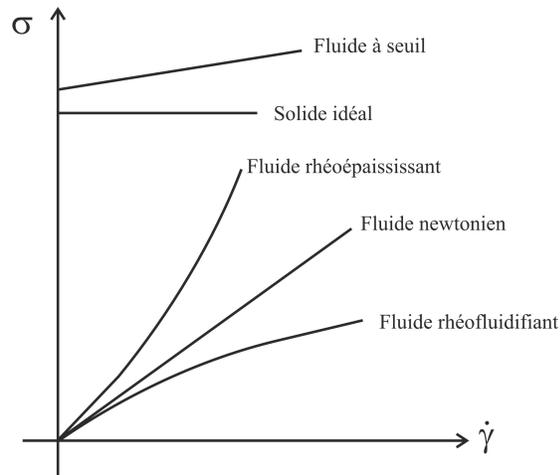


Figure 1.1: Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour différents fluides modèles.

Faible fraction volumique

Einstein [18] fut l'un des pionniers de l'étude de l'évolution de la viscosité avec la fraction volumique. Dans le régime très dilué, il va mettre en lumière la relation entre l'énergie dissipée par la présence de particules sphériques et rigide et la viscosité. Le résultat de ce calcul (1.3) montre que dans ce régime très dilué la viscosité $\eta(\phi)$ augmente linéairement avec la fraction volumique ϕ avec un coefficient 2,5 :

$$\eta(\phi) = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (1.3)$$

Cette relation n'est valable que si la suspension est suffisamment diluée pour qu'une particule ne ressente pas la présence de tout autre particule. Lorsque deux sphères sont suffisamment proches pour interagir entre elles, alors on doit prendre en compte les interactions dites hydrodynamiques. Des interactions hydrodynamiques à deux sphères vont conduire à une contribution à la viscosité proportionnelle à ϕ^2 , celles à trois corps à ϕ^3 etc.. L'optimisation du calcul d'Einstein prenant en compte les interactions à deux corps a été réalisée par Batchelor [19] dont le résultat est le suivant :

$$\eta(\phi) = \eta_0(1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2) \quad (1.4)$$

Forte fraction volumique

Lorsque la fraction volumique devient de l'ordre de quelques % les interactions entre les particules de la suspension ne peuvent plus être négligées. Il existe dans la bibliographie énormément de modèles phénoménologiques pour décrire l'évolution de

la viscosité avec la fraction volumique. Les principaux modèles sont donnés dans le tableau(1.1), la plupart sont des dérivés de l'équation d'Einstein, mais d'autres modèles présentent des approches plus originales comme Quemada [20] qui propose un modèle prenant en compte la minimisation de la production d'entropie. Aucun de ces modèles n'est exact, mais ils rendent tous compte de l'évolution de la viscosité d'une suspension, lente à faible fraction volumique mais divergente pour des fractions volumiques supérieures à ϕ_{max}^{mod} qui varient entre $\phi = 45\%$ et $\phi = 63\%$ selon les modèles.

Auteur	Viscosité relative
Eilers (1941 [21])	$\eta_r = \left(1 + \frac{1.25\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)^2$
De Bruijn (1942 [22])	$\eta_r = (1 - 2.5\phi + 1.55\phi^2)^{-1}$
Mooney (1951 [23])	$\eta_r = \exp\left(\frac{2.5\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)^2$
Rosco (1952 [24])	$\eta_r = (1 - 1.35\phi)^{-2.5}$
Krieger et Dougherty (1959 [25])	$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2.5\phi_m}$
Thomas (1965 [26])	$\eta_r = (1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + A \exp(B\phi))$
Frankel et Acrivos (1967 [27])	$\eta_r = 1 + \frac{9}{8} \left(\frac{\left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)^{\frac{2}{3}}}{1 - \left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)^{\frac{1}{3}}}\right)$
Chong et al. (1971 [28])	$\eta_r = \left(1 + 0.75 \frac{\frac{\phi}{\phi_m}}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)^2$
Quemada (1977 [20])	$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}$
Mills (1985 [29])	$\eta_r = \frac{1 - \phi}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^2}$
Koda et Furuse (2006 [30])	$\eta_r = \frac{1 + 0.5k\phi - \phi}{(1 - k\phi)^2(1 - \phi)}$

Table 1.1: Principaux modèles de l'évolution de la viscosité avec la fraction volumique dans le régime concentré où ϕ est la fraction volumique et ϕ_m la fraction volumique maximale.

Nous allons plus particulièrement nous intéresser au calcul menant à l'expression empirique de Krieger et Dougherty [25]. L'idée est que l'on peut utiliser l'équation(1.4) de façon simple mais approximative en utilisant un modèle de champ moyen (Arrhenius [31]) pour avoir accès aux ordres supérieurs en ϕ . Selon l'argument d'Arrhenius, on suppose que l'on augmente la fraction volumique d'une suspension initialement de viscosité $\eta(\phi)$ d'une valeur $d\phi$ en ajoutant de nouvelles particules. En supposant que la suspension initiale est un fluide visqueux homogène de viscosité $\eta(\phi)$, alors l'incrément de viscosité $d\eta$ induit par l'ajout de nouvelles particules est simplement donné par la formule d'Einstein (1.3) :

$$d\eta = 2.5\eta(\phi)d\phi \tag{1.5}$$

En intégrant à gauche et à droite, on obtient

$$\eta = \eta_0 \exp(5\phi/2) \quad (1.6)$$

Le facteur $5/2$ résulte de la forme sphérique des particules, mais on peut utiliser une formule similaire pour des particules de formes quelconque en utilisant $[\eta]$ la viscosité intrinsèque.

$$\eta = \eta_0 \exp([\eta]\phi) \quad (1.7)$$

La formule ci-dessus n'est pas valable à haute fraction volumique, car il n'est pas possible d'introduire les particules librement à cause du nombre important de particules déjà en place. On ne peut ajouter des particules que dans le fluide et tant que la fraction volumique reste inférieure à la fraction de close packing, ϕ_m . Au premier ordre en ϕ_m , on peut écrire (Ball et Richmond [32]) :

$$d\eta = 5/2\eta_0 \frac{d\phi}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)} \quad (1.8)$$

Cette relation prend bien en compte la divergence de la viscosité lorsque la fraction volumique tend vers la fraction volumique maximale. L'intégration donne une formule similaire à celle du modèle de Kriger Dougherty.

$$\eta(\phi) = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-\frac{5}{2}\phi_m} \quad (1.9)$$

Modèle choisi

Pour nos études à hautes fractions volumiques nous avons choisi de travailler avec le modèle de Krieger et Dougherty. Il n'est pas évident de déterminer expérimentalement la valeur de close packing ϕ_m , néanmoins pour des sphères solides sans interaction, on peut supposer que $\phi_m \approx 63\%$. Nous vérifierons cette hypothèse expérimentalement pour les viscosités dites plateaux dans la partie newtonienne, c'est-à-dire lorsque le taux de cisaillement tend vers 0.

1.1.3 Dépendance de la viscosité avec le taux de cisaillement

Laun [33] a montré l'évolution de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement pour une suspension de sphères à différente fraction volumique. Ses résultats sont visibles dans la Figure 1.2.

On remarque qu'à partir de $\phi > 30\%$, la viscosité devient σ dépendante. En particulier pour les faibles valeurs de σ on observe un régime rhéofluidifiant. Cela s'explique

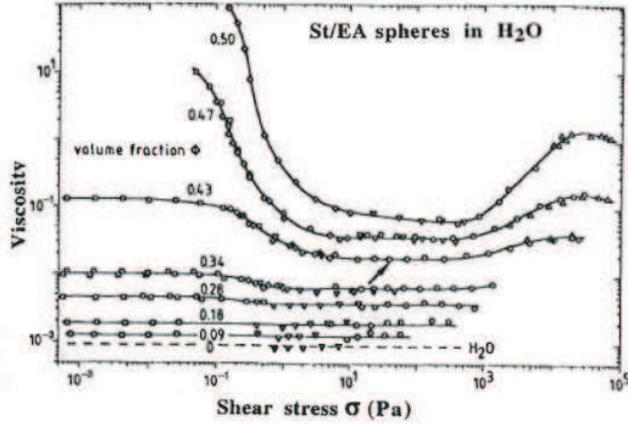


Figure 1.2: Courbes expérimentales de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement pour des sphères de 250nm de copolymères poly(styrène-éthylacrylate) dans l'eau. Laun(1984)

par des taux de cisaillement suffisamment fort pour que la façon dont les particules sont initialement arrangées soit perturbée par l'écoulement. Autrement dit on doit comparer les temps de diffusion d'une particule $t^D \approx \frac{a^2}{D_0} = \frac{6\pi\eta_0 a^3}{k_B T}$ au temps caractéristique de l'écoulement $\tau^{eq} = 1/\dot{\gamma}$. Le rapport de ces deux temps caractéristiques est appelé nombre de Péclet, qui est un nombre adimensionnel par construction :

$$Pe \equiv \frac{\eta_0 \dot{\gamma} a^3}{k_B T} \quad (1.10)$$

Choi et Krieger [34] ont montré que pour $Pe > 1$ la viscosité relative n'était plus concernée par le régime rhéofluidifiant et qu'on atteignait un pseudo plateau en viscosité. Pour des fractions volumiques importantes $\phi > 40\%$, il peut y avoir apparition d'un régime rhéoépaississant pour des contraintes de cisaillement très élevé et bien au delà de la gamme de σ du régime rhéofluidifiant. Ce régime rhéoépaississant devient non-négligeable pour des fractions volumiques de l'ordre de 50%.

Dans le cas de nos expériences, pour éviter au maximum l'influence des deux effets, nous allons nous restreindre à des fractions volumiques inférieures à 50%, et travailler avec des tailles de particules et des viscosités de fluides porteurs suffisamment élevées pour ne pas être dans le régime rhéofluidifiant. Pour $\eta = 1 Pa.s$, $\dot{\gamma}^{min} = 0.01 s^{-1}$, $a \approx 10 \mu m$, on peut estimer $Pe \approx 10^3 \gg 1$, donc on peut négliger l'effet du taux de cisaillement sur le comportement de nos suspensions.

On peut donc supposer que seule la matrice sera influencée par le taux de cisaillement

dans nos conditions expérimentales.

1.1.4 Evolution de la viscosité avec la fraction volumique pour des matrices non-Newtoniennes

Position du problème

Si l'on imagine une suspension de particules dans une matrice non-newtonienne, on se rend compte de la complexité d'un tel système. On peut se demander si la microstructure va dépendre de la loi d'écoulement de la matrice par exemple. Par de simples considérations géométriques le fait d'ajouter des particules va faire augmenter le taux de cisaillement effectif pour la portion de fluide située entre deux sphères. Supposons qu'on ajuste le taux de cisaillement et la fraction volumique de façon à ce que le taux de cisaillement macroscopique appliqué corresponde à la viscosité plateau du fluide porteur et que le taux de cisaillement effectif moyen imposé par les particules soit tel qu'on ait quitté le régime newtonien ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^*$).

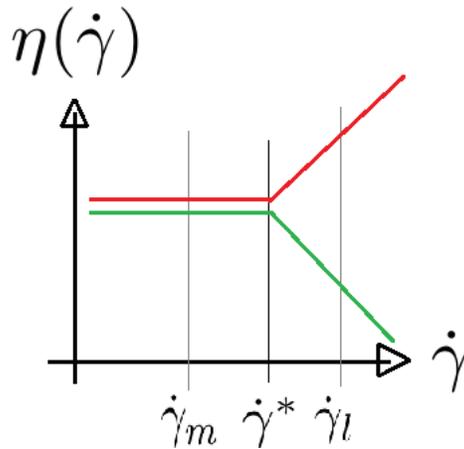


Figure 1.3: Expérience de pensée. Cas où le taux de cisaillement macroscopique imposé est tel que $\dot{\gamma}_m < \dot{\gamma}^*$ et que la concentration en particules est telle que le taux de cisaillement locale du fluide entre deux sphères $\dot{\gamma}_l > \dot{\gamma}^*$. Ce rhéogramme est celui du fluide porteur dit 'la matrice'.

Alors on comprend parfaitement que la viscosité locale η_l est dépendente de la nature du fluide ce qui va entraîner des microstructures différentes.

On peut donc s'attendre à ce que le régime transitoire du basculement entre le régime newtonien et non-newtonien dans l'exemple montré dans la Figure 1.3 ait lieu pour des taux de cisaillement plus faibles lorsqu'on augmente la fraction volumique.

Etat de l'art

En revanche l'ajout de particules dans une matrice non-newtonienne a été très peu étudié dans la bibliographie. On peut néanmoins citer Barnes [35] qui explique que le taux de cisaillement pour lequel est observé le début de régime rhéofluidifiant diminue avec l'augmentation de la fraction volumique dans la matrice rhéofluidifiante. L'impact sur la viscosité est donc plus important au niveau du plateau Newtonien à faible $\dot{\gamma}$ que pour les forts $\dot{\gamma}$ pour lesquels les courbes d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ sont parallèles, ce qui signifie que la loi de puissance du fluide porteur n'est pas perturbée par l'addition de fraction volumique. En conclusion, dans le cas où la matrice est rhéofluidifiante, multiplier la viscosité par une constante n'est pas suffisant pour superposer les courbes d'écoulement obtenues à différentes fractions volumiques. Différents exemples montrent qu'un rescaling simple des courbes $\eta(\sigma)$ obtenues à différentes fractions volumiques est possible en multipliant la viscosité par une constante dépendante de la fraction volumique (Figure 1.4).

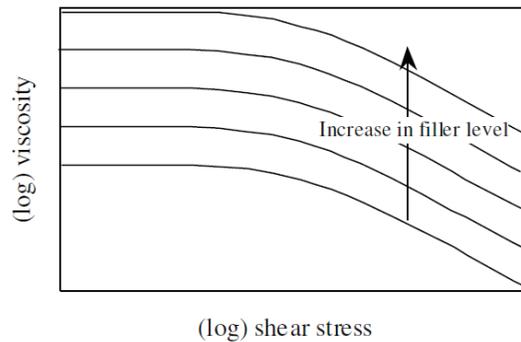


Figure 1.4: Schéma explicatif du rescaling simple des courbes d'écoulements d'une suspension de sphères dans une matrice rhéofluidifiante. Barnes(2003).

On peut citer deux exemples issus de la littérature qui exposent ce principe de rescaling dans la Figure 1.5 où l'on peut voir que sur la figure de gauche le rescaling semble correct pour des valeurs de fractions volumiques moyennes ($\phi < 30\%$), mais que celui-ci est de moins en moins rigoureux lorsque la fraction volumique devient importante (écart important à la courbe initiale non négligeable pour $\phi > 40\%$).

La description de ce système complexe ne semble pas suffisante lorsqu'on atteint des fractions volumiques importantes. De plus, comme lors de la description effectuée dans le paragraphe précédent, un modèle simple permet de comprendre que la viscosité locale va être très influencée par la présence de particules ce qui va donc entraîner des

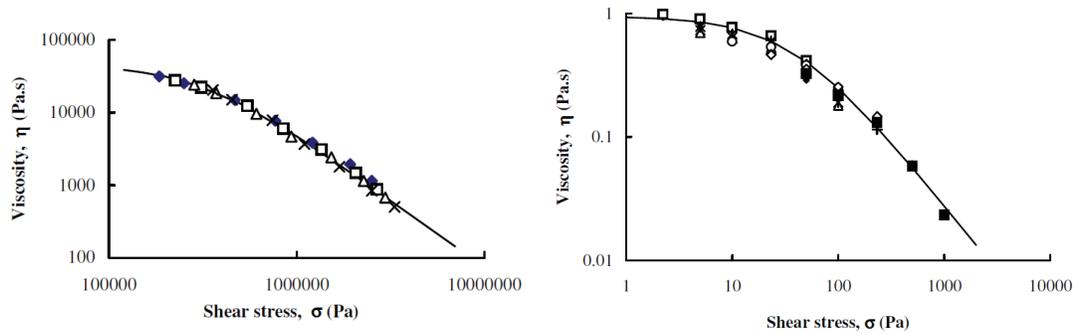


Figure 1.5: **Gauche** Données expérimentales de Yilmazer [36] pour des billes de verre ($10 - 40\mu m$) dans un polymère fondu d'ABS à $220^\circ C$. $\phi = 0, 0.093, 0.195$ et 0.302 **Droite** Données expérimentales rescalées de verres Ballotini dans une matrice composée de 1.5% en masse de CMC à $21.5^\circ C$. $\phi = 0, 0.02, 0.026, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$ et 0.55

modifications de la microstructure de la suspension. Cet aspect microstructure n'est pas pris en compte dans le modèle décrit par Barnes qui considère la suspension comme un ensemble parfaitement homogène en tout point.

Motivations

Ce problème de l'ajout de particules dans une matrice non-newtonienne est important du point de vue scientifique mais également industriel. En effet de nombreux produits industriels sont en réalité des suspensions de matrices non-newtoniennes comme par exemple le mortier qui consiste en un mélange de sable (particules) dans une pâte de ciment (rhéo-fluidifiant). Dans ce cas précis il est intéressant de comprendre et connaître comment l'ajout de fraction solide va modifier les propriétés rhéologiques de la matrice. Connaître les propriétés rhéologiques d'un mortier ou d'un béton (pâte de ciment, sable et graviers) permet d'estimer certaines propriétés comme leur pompabilité. Sur la Figure 1.6, on voit l'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement pour différentes pâtes de ciment. Les industriels aimeraient savoir comment ces rhéogrammes vont être affectés par l'ajout de particules solides. Cela est d'autant plus important qu'il est assez aisé de mesurer la viscosité d'une pâte de ciment avec un rhéomètre mais que cela devient critique dans le cas d'un mortier ou d'un béton puisqu'il faut un rhéomètre spécial qui ne possède pas toujours la précision requise pour ce type de mesure.

Nous allons donc, dans ce chapitre, étudier l'impact sur les propriétés rhéologiques d'un mélange entre une matrice newtonienne et une suspension de sphère dure sans interaction.

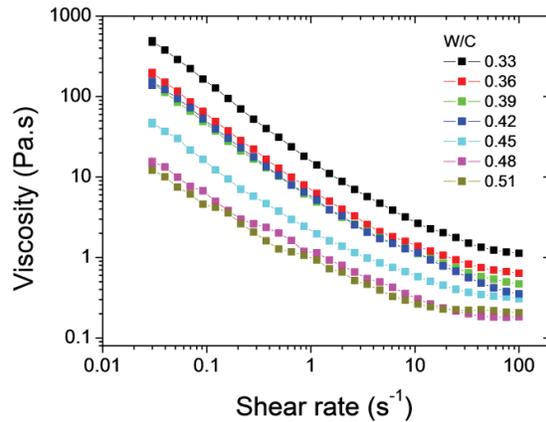


Figure 1.6: Courbes expérimentales de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des pâtes de ciment à des fractions massiques W/C de 0.33 à 0.51

1.2 Expériences

1.2.1 Système modèle

Deux systèmes modèles ont été utilisés pour explorer au maximum les suspensions non-Newtoniennes : une matrice sera donc rhéofluidifiante et l'autre sera rhéoépaississante. L'idée a été de faire des fluides de référence qui possèdent à la fois une gamme de taux de cisaillement pour laquelle ils sont Newtoniens et une autre gamme de taux de cisaillement pour laquelle ils ne le sont plus. Cette astuce possède plusieurs avantages : d'une part elle permet d'étudier les différences entre les régimes newtoniens et non-newtoniens et en présentant un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}^c$ pour lequel ils basculent dans le domaine non-Newtonien cela permet de suivre l'évolution de cette valeur de taux de cisaillement critique avec la concentration en particule.

- Le fluide de référence rhéofluidifiant (**Matrice Rhéofluidifiante**) a été obtenu en mélangeant de l'eau avec de l'Oxyde de Polyéthylène ($M_w = 4.10^6 g.mol^{-1}$, Dow) à 1.5% en masse au mixeur à puissance maximale pendant une dizaine d'heures, ensuite une période de repos est nécessaire pour permettre aux bulles d'air de s'échapper (l'absence de contrainte seuil rend cette étape plus facile). La concentration en polymère a été ajustée pour permettre d'observer avec un rhéomètre Anton Paar MC301 à la fois le régime Newtonien et le régime rhéofluidifiant dans une gamme de taux de cisaillement adaptés ($0.1s^{-1} \rightarrow 100s^{-1}$), et d'obtenir une viscosité plateau suffisamment importante

pour négliger la sédimentation des particules au cours de l'expérience.

- Le fluide de référence rhéoépaississant (**Matrice Rhéoépaississante**) a été créé en mélangeant de l'eau et de la fécule de maïs commerciale (Maïzena). Du glucose a du être ajouté pour 'couper' la partie rhéofluidiante du mélange aux faibles taux de cisaillement. En effet le glucose aura tendance en augmentant la viscosité plateau à adoucir cette partie du rhéogramme pour la rendre semblable à un plateau Newtonien. Les concentrations choisies sont de 48% en masse pour la Maïzena, 35% en masse d'une solution de sucre et le reste en eau.

On peut observer les courbes viscosité en fonction du taux de cisaillement, $\eta(\dot{\gamma})$, de ces deux matrices dans la Figure 1.7 qui montre bien la coexistence d'un plateau Newtonien à faible taux de cisaillement et d'un domaine non-newtonien à fort taux de cisaillement. Ces deux matrices suivent une loi de fluide simple dont la forme générale est donnée par l'équation(1.11).

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \cdot \left(1 + \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^{n-1} \quad (1.11)$$

Cette forme analytique rend bien compte des deux comportements limites observés expérimentalement. En effet à faible taux de cisaillement la viscosité est constante tandis qu'à fort taux de cisaillement on retrouve le caractère non-Newtonien en fonction de la valeur de l'exposant n . Expérimentalement ce coefficient valait 0.5 dans le cas de la matrice rhéofluidifiante et 1.5 dans le cas de la matrice rhéoépaississante.

$$\eta(\dot{\gamma}) \xrightarrow{\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c} \eta_0 \text{ Newtonien} \quad (1.12)$$

$$\eta(\dot{\gamma}) \xrightarrow{\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c} \left(\frac{\eta_0}{\dot{\gamma}_c^{n-1}}\right) \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \text{ Loi de Puissance} \quad (1.13)$$

Des particules sphériques de verre de tailles 100-140 μm ou de tailles 50-70 μm vont être ajoutées à ces matrices pour regarder l'impact sur la rhéologie de cette fraction volumique solide. Leur taille est suffisamment petite pour ne pas sédimenter mais suffisamment grande pour être redispersée facilement. Leur densité a été estimée à 2.4g.mL^{-1} .

1.2.2 Protocole

Les expériences ont été réalisées en utilisant des protocoles classiques de rhéologie : en géométrie plan/plan avec un gap de 1mm pour la plupart (certaines expériences avec la matrice rhéoépaississante ont été réalisées avec un Couette de 25mm de diamètre et 1 mm de gap) et les échantillons ont été soumis à un cisaillement croissant de 0.05s^{-1}

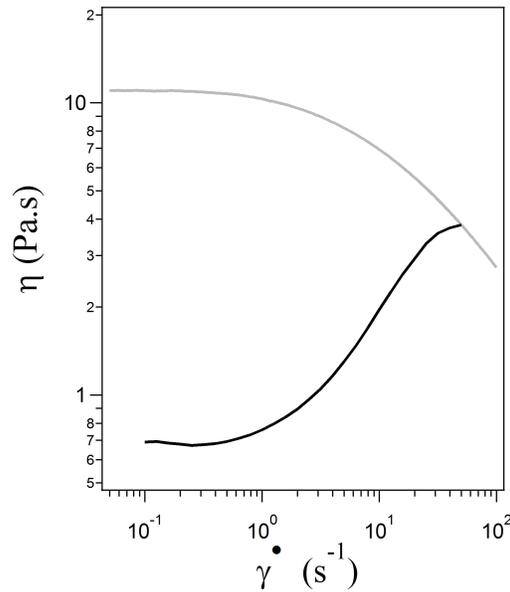


Figure 1.7: Courbes expérimentales de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour la matrice rhéofluidifiante (gris) et rhéoépaississante (noir)

à 100s^{-1} avec entre 5 et 10 points par décade après avoir subi un pré-cisaillement à 1 s^{-1} pendant 10s. Les temps d'expériences ont été choisis en cohérence avec les temps de sédimentations calculés pour éviter toute interférence de ce phénomène. Les expériences ont été réalisées dans le régime stationnaire, et l'incertitude sur les mesures a été évaluée à moins de 10%. Pour éviter tout problème d'évaporation qui pourrait modifier la fraction volumique au cours de l'expérience, l'atmosphère a été saturée en eau à l'aide d'une cloche.

Dans le cas de la matrice rhéofluidifiante, des particules de silice ont été rajoutées à la matrice pour former des suspensions à 5.5%, 12%, 18%, 22%, 26%, 29%, 34%, 40%, 45%, et 50% en fraction volumique. Pour la matrice rhéoépaississante, plus dure à homogénéiser et sensible à la fracture à fort taux de cisaillement, des suspensions à 5%, 10%, 20%, 30% et 40% de fractions volumiques ont été préparées.

1.2.3 Résultats

Courbes d'écoulement

Les résultats des expériences sont données sur la Figure 1.8 où sont représentées les viscosités en fonction du taux de cisaillement pour les différentes fractions volumiques étudiées.

La première observation triviale est que l'augmentation de la fraction volumique induit

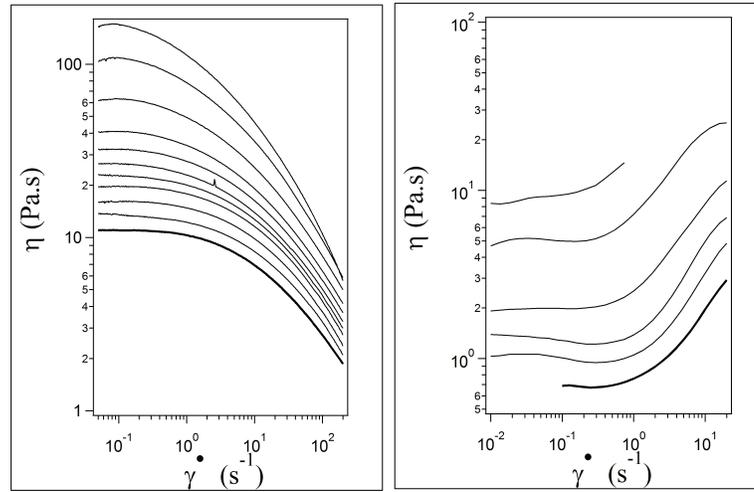


Figure 1.8: **a** Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans le cas de la matrice rhéofluidifiante : du bas vers le haut 0%, 5.5%, 12%, 18%, 22%, 26%, 29%, 34%, 40%, 45%, et 50% **b** Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans le cas de la matrice rhéoépaississante : du bas vers le haut 0%, 5%, 10%, 20%, 30% et 40%

une augmentation de la viscosité au niveau du plateau Newtonien aux faibles taux de cisaillement. C'est un résultat attendu puisque la viscosité augmente avec la fraction volumique dans le cadre d'une suspension de particules dans une matrice newtonienne. Les viscosités plateaux à faibles taux de cisaillement ont été enregistrées et il est possible de fitter ses données avec le modèle de Krieger-Dougherty, donné par l'équation (1.14) à la fois pour la matrice rhéofluidifiante et la matrice rhéoépaississante comme on peut le voir sur la Figure 1.9. Le modèle de Krieger-Dougherty possède 3 paramètres ajustables que sont η_0 la viscosité plateau à fraction volumique nulle (que l'on a fixé à 1 en normalisant toutes les valeurs de viscosité plateau par la viscosité plateau à fraction volumique nulle), ϕ_{max} la fraction volumique maximale qu'on a fixé intentionnellement au maximum packing fraction (0.64 [37]) et enfin $n_{L,H}$ est un coefficient (qui est donc le seul paramètre ajustable du fit) dont la valeur théorique est de 2.5 si la matrice est newtonienne et qui vaut $n * 2.5$ (en s'inspirant des travaux de Jarzebski [38]) où n est le coefficient de la loi de puissance décrite par l'équation (1.2) si le fluide suit une loi de puissance. Les résultats des valeurs de n_L , valeur de n trouvée au plateau newtonien pour les deux types de fluides sont donnés dans le tableau juxtaposé à la figure 1.9.

$$\eta_{KD}(\phi) = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_0}\right)^{-n_{L,H}\phi_{max}} \quad (1.14)$$

Cette augmentation de la viscosité avec la fraction volumique est également observable

Volume Fraction	RhéoFluidifiant	Rhéoépaississant
n_L	2.84 ± 0.12	4.07 ± 0.32
n_H	1.47 ± 0.07	6.11 ± 0.30
$\frac{n_H}{n_L}$	0.52	1.51

Table 1.2: Valeur moyenne de la contrainte associée à une particule SPH dans le bulk pour une suspension rhéofluidifiante.

à fort taux de cisaillement c'est-à-dire en dehors du régime newtonien. Sur la Figure 1.9 ont aussi été représentées les viscosités à forts taux de cisaillement ($100s^{-1}$ pour le rhéofluidifiant et $3s^{-1}$ pour le rhéoépaississant), et une loi de type Krieger-Dougherty a été utilisée pour fitter les données. Les valeurs n_H du fit pour les grandes valeurs de taux de cisaillement sont données dans le même tableau (1.2).

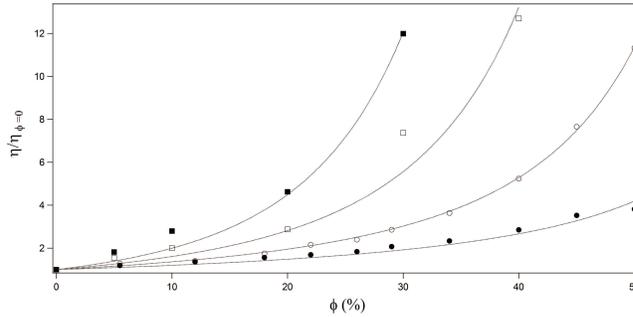


Figure 1.9: Viscosité plateau (symboles ouverts) ou dans la partie non-linéaire (symboles pleins) pour la matrice rhéofluidifiante (carrés) et rhéoépaississante (cercles) en fonction de la fraction volumique en billes de silice.

Il est intéressant d'observer que la valeur de n_L trouvée pour le fluide rhéofluidifiant est très proche de la valeur théorique de $\frac{5}{2}$ dans le cas d'un fluide newtonien, mais que ce n'est pas le cas pour le fluide rhéoépaississant. Cela peut s'expliquer en partie par le manque de données à haute fraction volumique qui rend le fit délicat, mais aussi par la nature du fluide qui est constitué de particules de tailles finies ce qui peut donc modifier la valeur de ϕ_{max} . Ce qui est très intéressant dans le cas présent, c'est de remarquer que le rapport entre les valeurs de n obtenu à faible $\dot{\gamma}$ et à fort $\dot{\gamma}$ est égal à la valeur de coefficient n de la loi de puissance. On en déduit que :

$$\frac{n_H}{n_L} \approx n \tag{1.15}$$

En plus du décalage en viscosité observé avec la fraction volumique, on peut également observer que la transition entre le régime newtonien et le régime non-newtonien a lieu

à un taux de cisaillement moins important lorsqu'on augmente la fraction volumique.

Rescaling des courbes d'écoulement en une courbe maîtresse

De manière générale, les courbes obtenues à différentes fractions volumiques ont l'air d'avoir été translatées dans la représentation $\log(\eta)$ en fonction de $\log(\dot{\gamma})$. Il semble possible de superposer les courbes obtenues à différentes fractions volumiques en multipliant la viscosité par un facteur $\eta_{sc}(\phi)$ et en multipliant le taux de cisaillement par un facteur $\dot{\gamma}_{sc}(\phi)$, ce qui est la traduction mathématique de la remarque précédente. Cette observation est valable quelque soit le fluide modèle utilisé. La façon d'écrire un tel rescaling est la suivante :

$$\frac{\eta_{\phi}(\dot{\gamma})}{\eta_{sc}(\phi)} = \eta_{\phi_0} \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{sc}(\phi)} \right) \quad (1.16)$$

Si l'on suppose que le fluide suit une loi de puissance c'est-à-dire que $\eta_{\phi}(\dot{\gamma}, \phi) = A_{\phi} \dot{\gamma}^{n-1}$ alors:

$$\frac{A_{\phi} \dot{\gamma}^{n-1}}{\eta_{sc}(\phi)} = A_{\phi_0} \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{sc}(\phi)} \right)^{n-1} \quad (1.17)$$

$$\frac{A_{\phi}}{\eta_{sc}(\phi)} = \frac{A_{\phi_0}}{\dot{\gamma}_{sc}(\phi)^{n-1}} \quad (1.18)$$

$$A_{\phi} = \left(\frac{\eta_{sc}(\phi)}{\dot{\gamma}_{sc}(\phi)^{n-1}} \right) A_{\phi_0} \quad (1.19)$$

Ainsi si un rescaling est possible, l'expression (1.19) nous donne la relation entre les coefficient des lois de puissance à différentes fractions volumiques.

En suivant le principe de ce rescaling, nous avons essayé de superposer toutes les courbes expérimentales sur la courbe référence (à $\phi_0 = 0\%$) en utilisant un algorithme de minimisation d'erreur par les moindres carrés. Pour cela, les courbes expérimentales ont d'abord été fittées par la relation(1.11) pour augmenter la précision de l'algorithme, puis un progamme Labview parvient à donner les couples $(\eta_{sc}(\phi); \dot{\gamma}_{sc}(\phi))$ qui entraînent l'erreur la plus faible entre la courbes de référence et la courbe shiftée par la relation(1.16). Les courbes rescalées obtenues par cette méthode de shift sont données dans la figure 1.10.

Etant donné le nombre de courbes et l'incertitude expérimentale, la superposition des courbes obtenues pour les deux fluides modèles sont remarquables et permettent de conclure en faveur de l'existence d'un rescaling universel qui rend compte des change-

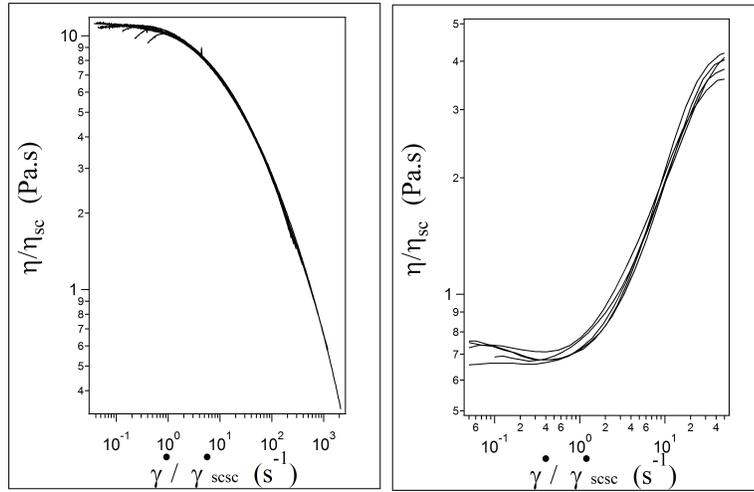


Figure 1.10: **a** Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans le cas de la matrice rhéo-fluidifiante après rescaling pour les fractions volumiques 0%, 5.5%, 12%, 18%, 22%, 26%, 29%, 34%, 40%, 45%, et 50% **b** Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans le cas de la matrice rhéo-fluidifiante après rescaling pour les fractions volumiques 0%, 5%, 10%, 20%, 30% et 40%

ments dans les propriétés rhéologiques d'une suspension en fonction de sa fraction volumique. Les facteurs de scaling sont donnés dans la Figure 1.11 et ont été tracés en fonction de la fraction volumique et comparés aux données de la bibliographie (Lin [39]). Comme on l'avait observé précédemment, le facteur de rescaling η_{sc} augmente avec la fraction volumique de façon cohérente avec la théorie de Krieger Dougherty alors que le facteur de rescaling $\dot{\gamma}_{sc}$ diminue avec celle-ci, et ceci pour les deux types de fluides étudiés. On observe néanmoins une différence entre les deux types de fluides modèles, puisque le facteur de shift en viscosité du fluide rhéopaississant est plus grand que celui du fluide rhéofluidifiant à fraction volumique donnée.

Une autre remarque doit être faite ici au regard des résultats de la Figure 1.11 **c** : tous les points expérimentaux sont au dessus de la courbe $\eta_{sc} = \dot{\gamma}_{sc}^{-1}$, c'est-à-dire que l'on a pour toutes nos expériences $\eta_{sc} > \dot{\gamma}_{sc}^{-1}$. Or, un rapide calcul en supposant que le fluide suit une loi de puissance, et que l'évolution de sa viscosité en fonction de la fraction volumique suit une loi de Krieger Dougherty (d'exposant n_L et n_H respectivement dans la partie Newtonienne et non-Newtonienne) conduit aux relations suivantes :

Au faible taux de cisaillement, la viscosité plateau est indépendante du taux de cisaille-

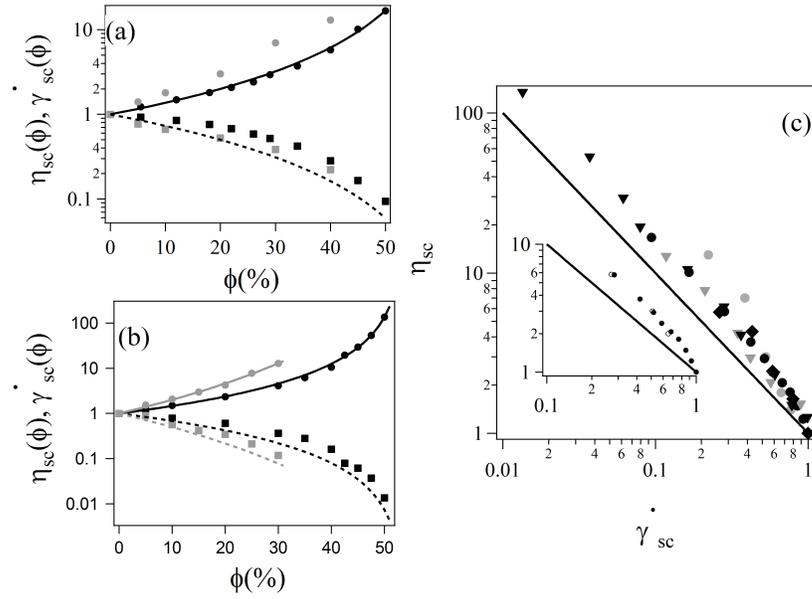


Figure 1.11: Evolution des facteurs de rescaling η_{sc} (rond) et $\dot{\gamma}_{sc}$ (carré) pour les fluides rhéofluidifiants (noir) et rhéoépaississants (gris) pour les particules de 100 μm (a) et 50 μm (b). Le trait plein représente la loi de Krieger Dougherty déduit du tableau de la Figure 1.9 et le trait pointillé l'inverse de celle-ci. c η_{sc} en fonction de $\dot{\gamma}_{sc}$, le trait plein représente la droite d'équation $\eta_{sc} = \dot{\gamma}_{sc}^{-1}$ et les losanges sont des points issus du papier de Lin [39]

ment (ici normalisé à 1).

$$\eta_{NNL}^{KD}(\phi) = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-n_L \phi_m} \quad (1.20)$$

A taux de cisaillement élevé, on suppose que le fluide suit une loi de puissance donc :

$$\eta_{NNH}^{KD}(\phi, \dot{\gamma}) = A_0 \dot{\gamma}^{n-1} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-n_H \phi_m} \quad (1.21)$$

$$(1.22)$$

On écrit ensuite qu'on peut superposer les courbes en utilisant les deux facteurs de rescaling $\dot{\gamma}_{sc}$ et η_{sc} (qui, comme nous l'avons vu suit une loi de Krieger Dougherty) :

$$\frac{\eta_{NNH}^{KD}(\phi, \dot{\gamma}_{sc} \dot{\gamma})}{\eta_{NNL}^{KD}(\phi)} = A_0 \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.23)$$

On résout l'équation pour $\dot{\gamma}_{sc}$

$$\dot{\gamma}_{sc} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-\phi_m \frac{n_H - n_L}{n-1}} = \eta_{sc}^{-\frac{\frac{n_H}{n_L} - 1}{n-1}} \quad (1.24)$$

$$(1.25)$$

En utilisant la relation (1.15) on obtient :

$$\eta_{sc} = 1/\dot{\gamma}_{sc} \quad (1.26)$$

Les relations de Krieger-Dougherty dans le régime Newtonien et non-newtonien prédisent donc une relation simple entre les deux facteurs de shifts. Cette relation a été démontrée par Highgat et Whorlow [40] et Barnes [35] et elle est équivalente à dire que les courbes d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ ne nécessite qu'un facteur de rescaling sur la contrainte. Or cette relation n'a pas été vérifiée expérimentalement lors de nos expériences comme il a été décrit précédemment. Il est possible avec l'algorithme de superposition de forcer un rescaling qui impose la relation (1.26), et le resultat de ce rescaling est donné dans la Figure 1.12. On peut observer que le rescaling est beaucoup moins bon et entraîne des erreurs deux fois plus importantes que lorsqu'on n'impose pas aux deux facteurs de rescaling de suivre la relation (1.26).

En conclusion, on peut dire que la relation (1.26) est correcte de façon approximative mais qu'une étude plus détaillée montre qu'un rescaling plus rigoureux et plus précis peut être obtenu en retirant la contrainte entre les facteurs de rescaling. On a observé que pour les deux fluides modèles testés on a la relation $\eta_{sc} > \dot{\gamma}_{sc}^{-1}$.

1.2.4 Questions soulevées par ces expériences de rhéologie.

Du point de vue physique, les arguments en faveur d'un rescaling à coefficient unique (1.26) sont simplistes et ne rendent pas compte de toutes les subtilités que peuvent présenter une suspension concentrée. Barnes [35] a regardé une tranche de fluide située entre les plans z et $z + dz$ à l'équilibre où l'axe z est orienté le long de l'axe de vorticité. Sous hypothèse de régime permanent, en supposant que l'écoulement est de type Couette et que le système est homogène, alors l'équation de Navier-Stokes implique que les contraintes tangentielles subies par les faces parallèles à l'écoulement sont li es par la relation $\sigma_x(z) = \sigma_x(z + dz)$. Par conséquent σ_x est homogène partout dans l'échantillon et donc la transition entre le régime Newtonien et non-Newtonien doit avoir lieu pour la même contrainte tangentielle quelque soit la fraction volumique.

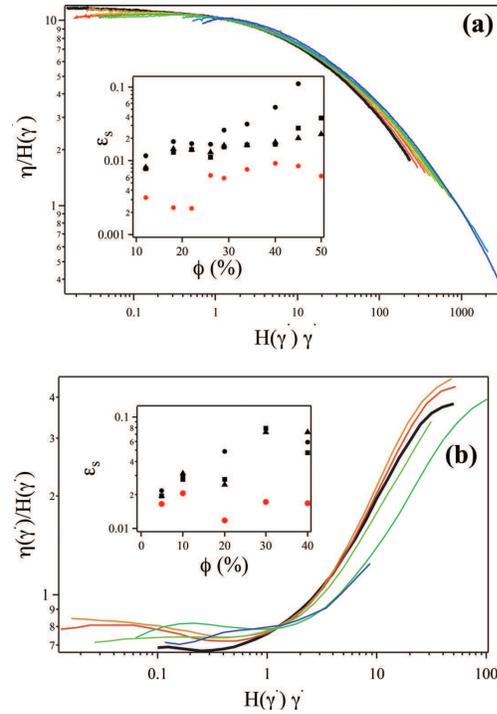


Figure 1.12: Rescaling expérimental des courbes d'écoulement en utilisant un facteur de rescaling unique $H(\dot{\gamma})$ pour des suspensions de diamètre $100 \mu m$ dans un fluide rhéofluidifiant **(a)** et rhéoépaississant **(b)**. Les concentrations pour le fluide rhéofluidifiant **(a)** sont 0%, 5.5%, 12%, 18%, 22%, 26%, 29%, 34%, 40%, 45% et 50%. Pour le fluide rhéoépaississant **(b)** les concentrations sont les suivantes: 0%, 5%, 10%, 20%, 30% et 40%. En insert sont représentées les erreurs calculées entre la courbe rescalée et la courbe de référence en utilisant la technique du double shift (gris) ou du shift unique (noir) pour que les courbes se superposent aux contraintes à $\sigma = 2 Pa$ (cercle), $\sigma = 10 Pa$ (carré) et $\sigma = 50 Pa$ (triangle) pour le fluide rhéofluidifiant et à $\sigma = 0.2 Pa$ (cercle), $\sigma = 1 Pa$ (carré) et $\sigma = 5 Pa$ (triangle) pour le fluide rhéoépaississant

Ceci est équivalent à dire que la relation (1.26) est vérifiée. Or cette relation n'est pas vérifiée expérimentalement dans le cas de nos expériences en particulier à forte fraction volumique (Figure 1.12), cela peut impliquer que les hypothèses précédentes ne sont pas vérifiées. En effet à cause de la présence de particule, on peut légitimement penser que les taux de cisaillement ne seront pas homogènes partout dans l'échantillon. Les interactions hydrodynamiques peuvent conduire à ce que deux particules se retrouvent plus proches ou plus éloignées que la distance moyenne entre particules, ce qui va faire changer le taux de cisaillement local $\dot{\gamma}^l$. De plus, on peut aussi supposer l'existence de transport de particules le long de l'axe z à cause de chocs qui vont donc entraîner un transfert d'impulsion qui sera d'autant plus important que la fraction volumique est

grande comme montré par Sierou et Brady (2002 [41]).

Une autre explication simple en faveur d'un rescaling unique est donnée par Gleissle (2003 [42]) qui suppose que l'augmentation de la fraction volumique peut être assimilée au fait de cisailer le fluide porteur avec un gap plus faible, c'est-à-dire un taux de cisaillement plus élevé. Le schéma est donné sur la Figure 1.13. L'idée est d'imaginer les sphères dures en suspension comme de simples discontinuités du champ de vitesse. En effet, supposons l'existence de deux sphères dures aux positions z et $z + \Delta z$ soumises à un cisaillement entre deux plans, l'un immobile en $z = 0$ et l'autre mobile à la vitesse $v = v_0$ en $z = z_{max}$. En l'absence de particule, le taux de cisaillement serait homogène partout dans l'échantillon et égale à $\dot{\gamma} = v_0/z_{max}$. La première sphère se déplace à la vitesse $v^1 = v_0 z/z_{max}$ et la seconde à la vitesse $v^2 = v_0(z + \Delta z)/z_{max}$, mais à cause de la taille non nulle des sphères le taux de cisaillement réel entre les sphères peut être approximer par $\dot{\gamma}^{inter} = (v^2 - v^1)/(\Delta z - 2R^p)$ où R^p est le rayon des particules. Gleissle va plus loin dans l'approximation : les sphères dures sont d'abord remplacées par des plans solides qui entraînent des discontinuités de vitesse, puis finalement à la situation encore plus simplifiée où l'on peut voir le cisaillement d'une suspension comme le cisaillement du fluide porteur avec un gap plus petit (en resumé on met tous les plans de solides en un seul à l'une des extrémités du gap ce qui entraîne donc une diminution de ce gap).

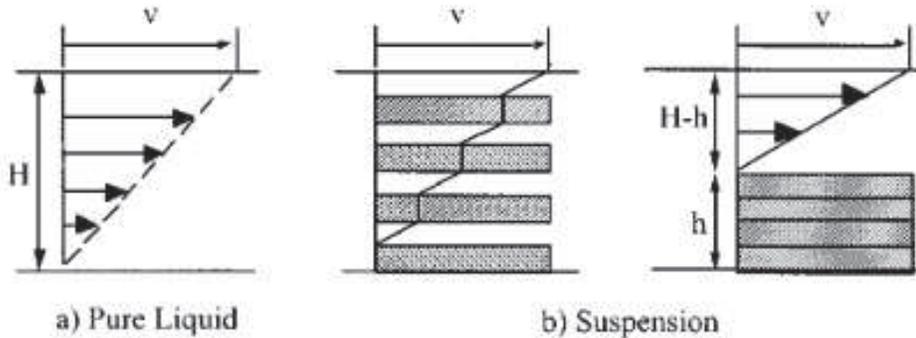


Figure 1.13: Effet de l'augmentation de la fraction volumique d'une suspension vue par Gleissle [42]. Cette augmentation est équivalente à diminuer la hauteur du gap et donc revient cisailer le fluide porteur à un taux de cisaillement plus important

Ce modèle n'est pas vérifié par nos expériences. Il parait évident que ce modèle ne peut pas rendre compte de la complexité des interactions hydrodynamiques entre sphères dures. Et l'hypothèse d'un taux de cisaillement unique pour la suspension ne semble pas possible : il y aura en effet des sphères qui seront très proches et d'autres plus

éloignées. Il suffit de reprendre le calcul précédent à un temps ultérieur, et puisque l'une des sphères se déplace plus vite que l'autre, le même calcul donnera lieu à une modification du taux de cisaillement différente.

A ce stade on arrive aux limites des expériences de rhéologie, si l'on veut vérifier les hypothèses sur la non-homogénéité des taux de cisaillement dans une suspension, il faut passer par des méthodes numériques qui permettent d'avoir accès à ce genre d'information. En particulier il faut se demander si la distribution des taux de cisaillement dans la suspension sera un simple Dirac comme le laisse supposer les deux modèles de Barnes et Gleissle expliqués ci-dessus, ou bien si cette distribution sera plus complexe et rendra compte du non-accord de nos expériences avec ces modèles simples.

1.3 Simulations numériques réalisées au NIST

Les simulations numériques ont été réalisées au National Institute of Standards and Technology (NIST) par N.Martys et W.George. Dans cette partie nous allons détailler la technique mise en oeuvre pour réaliser ces simulations.

1.3.1 Modélisation de la matrice

Le modèle numérique utilisé pour l'écoulement d'un fluide est basé sur une approche SPH (Smooth Particle Hydrodynamic) qui est une formulation Lagrangienne des équations de Navier-Stokes généralisées. Les deux équations fondamentales à la base de cette technique sont la formulation Lagrangienne de l'équation de continuité et les équations de Navier-Stokes (Landau et Lifshitz 1987 [43]) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (1.27)$$

et

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left\{ \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \nabla \cdot \mathbf{v} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\zeta \nabla \cdot \mathbf{v}). \quad (1.28)$$

Dans ces équations, ρ est la densité du fluide, P est la pression, v est la vitesse, η et ζ sont respectivement la viscosité dynamique et la viscosité en volume. Les indices i, j et k représentent les 3 dimensions spatiales. On ne peut pas sortir les deux viscosités du gradient car il est possible qu'elles soient spatialement dépendantes. L'utilisation de la formulation Lagrangienne a été choisie à cause de sa flexibilité quant aux conditions aux limites, en particulier dans le cas où les frontières de la boîte de simulation

bougent. Cette méthode prend en compte le fait que la viscosité peut être spatialement dépendante dans le cas où par exemple les taux de cisaillement locaux ne seraient pas homogènes. Lors d'une simulation de type SPH, les propriétés locales sont sondées et représentées sous la forme d'un ensemble de particules f_p où f est une propriété du fluide (par exemple sa densité) et l'indice p sa dénomination discrète. Ainsi pour représenter la propriété comme une fonction qui dépend de sa localisation dans l'espace $f(\mathbf{r})$, on effectue une somme pondérée sur les points discrets voisins, dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$f(\mathbf{r}) = \sum_q f_q S(|\mathbf{r}_q - \mathbf{r}|), \quad (1.29)$$

avec

$$S(|\mathbf{r}_q - \mathbf{r}|) = \frac{W(|\mathbf{r}_q - \mathbf{r}|)}{\sum_p W(|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}|)} \quad (1.30)$$

Ici, $W(|\mathbf{r}_q - \mathbf{r}|)$ est une fonction qui permet de pondérer la somme. On peut par exemple donner la formulation de la densité en particules, d_p :

$$d_p = \sum_q W(|\mathbf{r}_q - \mathbf{r}|) \quad (1.31)$$

La densité du fluide, ρ_p au point \mathbf{r}_p est simplement donnée par la relation $\rho_p = m d_p$ où m est la masse. L'évolution temporelle du fluide est donnée par une version discrète des équations de Navier-Stokes (voir travaux de Monaghan [44]) qui permet de mettre à jour à chaque pas de temps les valeurs de la densité ρ_p et de la vitesse \mathbf{v}_p :

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_p = m \sum_q F(|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q|) (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q) (\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_q) \quad (1.32)$$

et

$$\left(\rho \frac{\partial v_i}{\partial t}\right)_p = - \left(\frac{\partial P}{\partial x_i}\right)_p + A_p^i \quad (1.33)$$

avec

$$A_p^i = 5 \sum_q \frac{F(|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q|)}{\rho_q} \left[\frac{(\eta_p + \eta_q) (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q)^i (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q) (\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_q)}{(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q)^2} \right] \quad (1.34)$$

Pour cette représentation discrète des équations de Navier-Stokes, on a supposé que $\zeta = 5/3\eta$ et que :

$$F(r) = \frac{315}{4\pi} (1 - r)^2 \quad (1.35)$$

$F(r)$ est relié aux gradients de $W(r)$. Il faut également prendre en compte le gradient de pression, et pour cela les travaux antérieurs de Monaghan [44] ont été suivis :

$$(\nabla P)_p = -m \rho_p \sum_q \left(\frac{P_p}{\rho_p^2} + \frac{P_q}{\rho_q^2} \right) F(|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q|) (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q) \quad (1.36)$$

Pour modéliser des fluides incompressibles, on utilise généralement un terme de pression tel que $P = c^2(\rho - \rho_{eq})$, où c est la vitesse du son et ρ_{eq} est la densité des particules SPH à l'équilibre. Pour avoir accès à la viscosité locale, il faut dans un premier temps déterminer les taux de cisaillement locaux, qui sont sous la forme d'un tenseur. On peut les représenter de façon discrète par la formule suivante :

$$(\dot{\gamma}_{ij})_p = \sum_q \frac{F(|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q|)}{\rho_q/m} (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q)(\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_q) \quad (1.37)$$

On peut alors calculer la valeur du taux de cisaillement local :

$$\dot{\gamma}_p = \sqrt{\frac{\sum_{ij} (\dot{\gamma}_{ij})_p^2}{2}} \quad (1.38)$$

Ici les particules SPH subissent des mouvements en réponse aux forces interparticulaires. Cette forme de discrétisation est pratique car sa solution numérique est adaptée pour les techniques de dynamiques moléculaires.

1.3.2 Ajout de sphères

Pour modéliser l'ajout de sphères solides dans le fluide, la solution choisie a été de suivre la même approche que celle des technique dite DPD (dissipative particle dynamics) (Hoogerbrugge et Koelman [45], Martys [46]). La technique est de considérer la sphère comme un ensemble de particules SPH, qui contrairement à celles qui modélisent le fluide, sont contraintes dans le but de former un corps solide. On peut associer un mouvement à ce solide en sommant toutes les forces des particules SPH voisines, et ainsi le faire bouger selon les équations d'Euler (Martys et Mountain [47]). Le principal problème, comme il a été reporté dans la littérature (Boek et al [48], Martys [46]), est que lorsque l'on modélise une suspension très dense en utilisant la méthode décrite précédemment, les interactions entre particules ne sont pas suffisantes pour empêcher l'interpénétration des sphères. La difficulté est qu'obtenir des simulations précises et robustes de l'écoulement d'un fluide entre 2 sphères dures demanderait une résolution spatiale extrêmement fine, ce qui conduirait à des temps de calculs trop importants pour être en pratique utilisable. La méthode retenue ici est d'ajouter explicitement dans le code des forces de lubrifications (Kim et Karrila [49]; Martys [46]) pour prendre en compte les effets hydrodynamiques entre sphères voisines. Ces forces de lubrifications prennent des formes différentes selon le 'mode' mis en jeu : cela dépend de l'approche entre les 2 sphères. Le mode principal est appelé mode de compression (squeeze mode) et il met en jeu deux sphères qui vont à la rencontre l'une de l'autre. La force associée est alors proportionnelle à la différence de vitesse entre les deux sphères, et inversement

proportionnelle à la plus faible distance entre les surfaces des sphères. Si l'on suppose le cas de sphères monodisperses A et B de rayon a_r , de vitesses respectives \mathbf{V}_A et \mathbf{V}_B et séparées par une distance s_{AB} alors la force de lubrification est donnée par la formule :

$$F_{lub} = \frac{3}{2}\pi\eta a_r^2 \frac{(\mathbf{V}_A - \mathbf{V}_B)}{s_{AB}} \quad (1.39)$$

Parmi les autres modes possibles, on peut citer le mode de 'twist'. Tous ces modes sont pris en compte dans les simulations qui seront étudiées. Les pas de temps δt ont été choisis de façon à assurer la stabilité et la précision de la solution, et ont pour valeurs typiques $\delta t \dot{\gamma} \approx 10^{-5}$. Plus la fraction volumique augmente et plus la distance moyenne entre deux sphères est faible, et par conséquent, le pas de temps diminue avec la fraction volumique. Il existe une sécurité dans la simulation qui réduit automatiquement le pas de temps si la distance entre deux sphères a varié de plus de 10% pendant l'intervalle de temps initial.

1.3.3 Valeurs numériques utilisées lors des simulations SPH

Dans les simulations environ 500-1200 sphères ont été utilisées au total ce nombre variant évidemment avec la fraction volumique. Pour modéliser le cisaillement on a utilisé des conditions aux limites de types Lees-Edwards (Allen et Tildesley [50]) qui permettent de rendre compte d'un cisaillement identique à celui d'une géométrie Couette. Le code avait déjà été utilisé avec succès dans le passé pour modéliser l'écoulement dans un tube d'un fluide non-newtonien et donnent une évolution de la viscosité avec la fraction volumique dans un fluide newtonien en accord avec les valeurs obtenues par une méthode de simulation extrêmement précise et alternative de Sierou et Brady [41]. Les différences observées sont inférieures à 0.6% (Martys et al [51]). Pour cette simulation, on a utilisé une viscosité modèle qui est comme dans les expériences de rhéologie dépendante du taux de cisaillement de la forme $\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0(1 + \dot{\gamma}/\dot{\gamma}^*)^{n-1}$, où n a été pris égal à 0.5 et 1.5 respectivement pour le fluide rhéofluidifiant et rhéoépaississant. Ces valeurs ont été choisies pour fitter correctement le fluide porteur utilisé expérimentalement. A noter que pour $\dot{\gamma} \ll \dot{\gamma}^*$, on retrouve bien un plateau newtonien. Les valeurs de $\dot{\gamma}^*$ sont égales à $5s^{-1}$ et $1.5s^{-1}$ respectivement pour le fluide rhéofluidifiant et rhéoépaississant.

1.3.4 Comparaison simulations/expériences

Dans cette section nous allons montrer la bonne corrélation entre nos résultats expérimentaux et les simulations numériques qui seront ensuite utilisées pour étudier la microstructure d'une suspension concentrée.

On vérifie tout d'abord que les courbes $\eta(\dot{\gamma})$ modélisent correctement nos courbes expérimentales. Pour cela, il a fallu dans un premier temps ajuster les valeurs numériques de η_0 et $\dot{\gamma}^*$ pour modéliser les fluides matrices rhéofluidifiants et rhéoépaississants.

Comme on peut le voir dans la Figure 1.14, il y a une excellente corrélation entre expériences et simulations pour le fluide rhéofluidifiant. C'est également partiellement vrai pour le fluide rhéoépaississant en particulier pour les taux de cisaillement élevés (la partie qui nous intéresse).

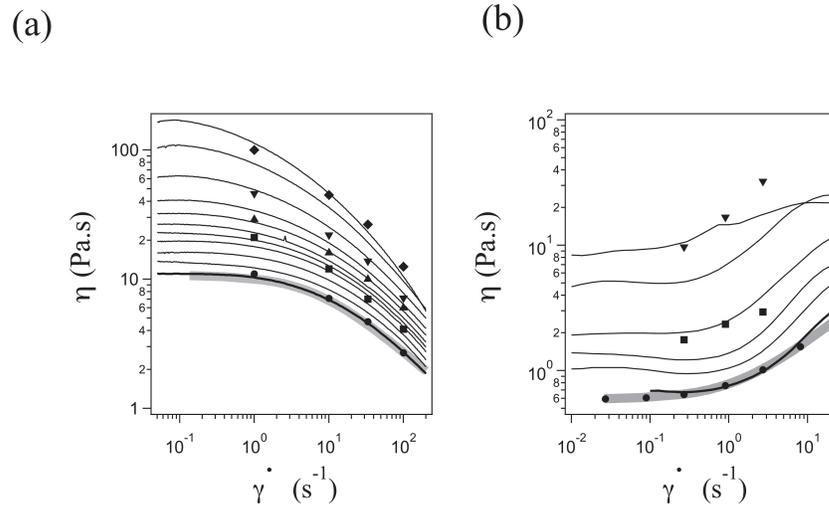


Figure 1.14: **a** Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans le cas de la matrice rhéo-fluidifiante pour des fractions volumiques expérimentales de 0%, 5.5%, 12%, 18%, 22%, 26%, 29%, 34%, 40%, 45%, et 50% (lignes de bas en haut) et pour des simulations numériques 0% (rond), 20% (carré), 30% (triangle pointe vers le haut), 40% (triangle pointe vers le bas) et 50% (losange). **b** Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans le cas de la matrice rhéoépaississante pour des fractions volumiques expérimentales de 0%, 5%, 10%, 20%, 30%, et 40% (lignes de bas en haut) et pour des simulations numériques 0% (rond), 20% (carré) et 40% (triangle pointe vers le bas)

On vérifie également que les courbes d'écoulement obtenues par les simulations peuvent être rescalées de la même façon que les courbes expérimentales, ce qui est confirmé comme on peut le voir sur la Figure 1.15.

Enfin on peut également regarder comment les facteurs de rescaling se comportent en fonction de ϕ (Figure 1.16). On remarque une évolution semblable avec les expériences de rhéologie. On retrouve également le fait que le rescaling unique n'est pas la

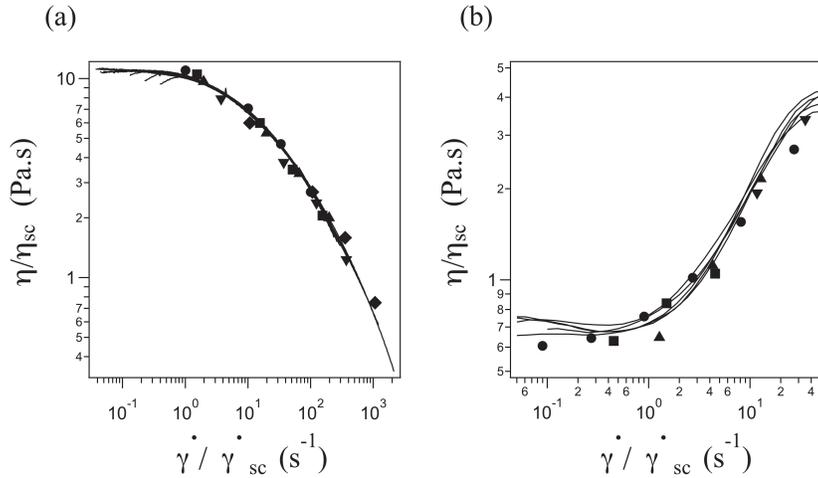


Figure 1.15: **a** Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans le cas de la matrice rhéofluidifiante après rescaling pour des fractions volumiques expérimentales de 0%, 5.5%, 12%, 18%, 22%, 26%, 29%, 34%, 40%, 45%, et 50% (lignes) et pour des simulations numériques 0% (rond), 20% (carré), 30% (triangle pointe vers le haut), 40% (triangle pointe vers le bas) et 50% (losange) .**b** Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans le cas de la matrice rhéoépaississante après rescaling pour des fractions volumiques expérimentales de 0%, 5%, 10%, 20%, 30%, et 40% (lignes) et pour des simulations numériques 0% (rond), 20% (carré) et 40% (triangle pointe vers le bas)

meilleure façon de faire le rescaling. Il vaut mieux utiliser la technique du double rescaling. On retrouve aussi notre observation précédente $\eta_{sc} > \dot{\gamma}_{sc}^{-1}$ qui semble être universelle.

1.4 Analyse des simulations numériques de type SPH.

1.4.1 Vérifications préliminaires : importance de l'étude de la microstructure

Dans cette première partie, nous allons montrer que les arguments physiques présentés dans l'état de l'art des suspensions non-newtoniennes ne sont pas suffisants pour expliquer le phénomène de rescaling observé lors des expériences de rhéologie.

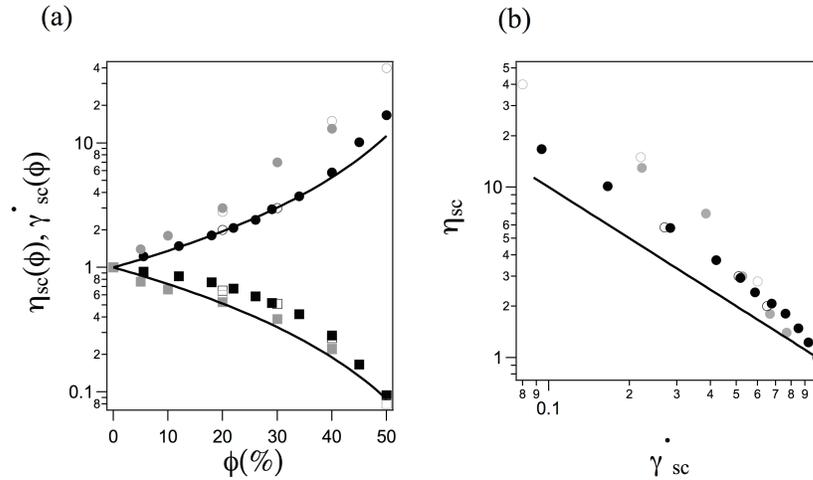


Figure 1.16: **a)** Facteurs de rescaling expérimentaux (symboles pleins) et numériques (symboles vides) en fonction de ϕ . **b)** $\eta_{sc} = f(\dot{\gamma}_{sc})$

Mise en évidence des mouvements de sphères dans les directions perpendiculaires à l'écoulement

Les modèles physiques simples justifiant le rescaling unique (le même pour le taux de cisaillement et la viscosité) invoquent la continuité de la contrainte dans tout l'échantillon. Ceci n'est vrai que si les sphères ne bougent que dans des plans parallèles à l'écoulement, condition nécessaire pour la conservation de la quantité de mouvement. Les simulations numériques nous renseignent sur ce point : on peut suivre le mouvement des sphères entre chaque pas de temps de la simulation. Il est donc possible de collecter les vitesses $V_y = \vec{V} \cdot \vec{e}_y$ et $V_z = \vec{V} \cdot \vec{e}_z$, les vitesses des sphères projetées sur les axes perpendiculaires à l'écoulement. Si l'on suppose des mouvements de sphères uniquement selon la direction de l'écoulement \vec{e}_x , alors on devrait observer une fonction de Dirac centré en zéro. Les vitesses V_y et V_z ont été collectées et les distributions de ces vitesses en fonction de la fraction volumique ont été tracées dans la figure 1.17. Nous avons également ajouté la distribution des vitesses $V_x - y\dot{\gamma}$.

On peut remarquer (i) que la vitesse dans les directions perpendiculaires n'est pas nulle partout (ii) et que plus la fraction volumique augmente, plus l'écart type augmente également. Ces deux observations semblent cohérentes avec l'hypothèse que les chocs et les interactions hydrodynamiques entraînent des mouvements de sphères dans des directions différentes de celle de l'écoulement. Plus la fraction volumique augmente et plus l'amplitude de ces vitesses augmente. Les écarts types correspondant à ces distributions sont donnés dans le tableau 1.3.

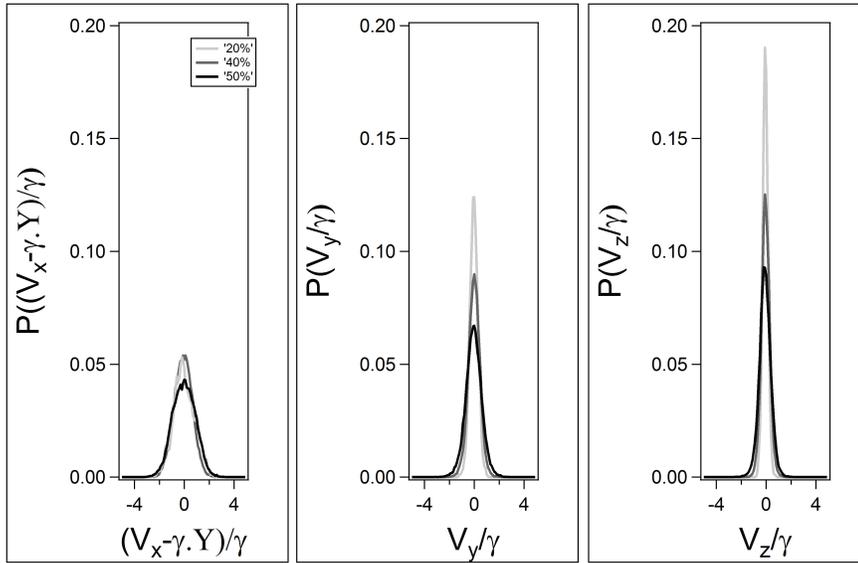


Figure 1.17: Distribution des vitesses dans le sens de l'écoulement (gauche) dans les directions perpendiculaires à l'écoulement en fonction de la fraction volumique en particule (centre et droite)

Fraction volumique	Ecart Type $V_x - y \cdot \dot{\gamma}$	Ecart Type V_y	Ecart Type V_z
20	1.21	0.45	0.29
40	1.04	0.62	0.45
50	1.34	0.84	0.60

Table 1.3: Ecarts types correspondant aux distributions de vitesses de la Figure 1.17

On peut donc conclure de l'existence de mouvements de sphères hors des plans parallèles à l'écoulement dus aux interactions hydrodynamiques de plus en plus importantes lorsque la fraction volumique augmente. Ces mouvements peuvent alors entraîner des contacts entre particules comme nous allons le voir dans la section suivante.

Evidence d'hétérogénéités spatiales et temporelles

Il est possible de représenter les données issues des simulations numériques en 3D. Pour cela on utilise un logiciel de modélisation 3D Blender codable en langage Python. On peut visualiser la suspension sous écoulement et par exemple donner un code couleur différent aux sphères selon le nombre de sphères proches (Figure 1.18). Cette figure montre l'état de la suspension pour deux frames proches et pour le même angle de vue : on peut observer qu'il existe à la fois des particules avec et sans contact c'est-à-dire une hétérogénéité spatiale des contacts, mais également une hétérogénéité temporelle

puisque des particules préalablement sans contact peuvent devenir en contact avec une autre particule la frame suivante et vice-versa.

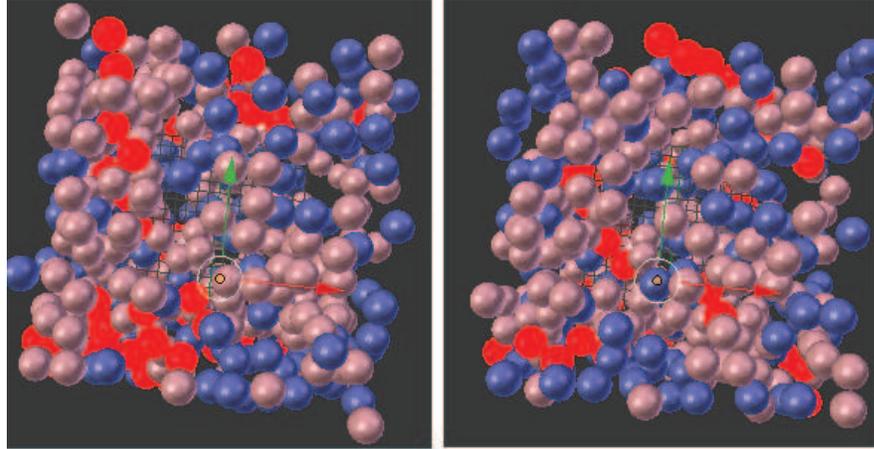


Figure 1.18: Représentation 3D d'une suspension à 40% en fraction volumique, les couleurs représentent le nombre de contacts entre particules à 5 frames d'intervalles

Pour illustrer le phénomène de contact, on peut zoomer sur des particules qui vont rentrer en contact l'une avec l'autre et il peut être intéressant de regarder comment les taux de cisailment locaux sont impactés par le futur choc (Figure 1.19). On remarque bien que lorsque deux particules entrent en collision alors il n'y a plus assez de volume pour une particule SPH, c'est alors que les forces de lubrifications entrent en compte pour estimer les contraintes mises en jeu. La distinction entre particules au contact et non au contact sera explicitée dans les paragraphes suivants.

Cette méthode d'observation est un bon outil pour visualiser ce qu'il se passe à l'intérieur d'une suspension et pour vérifier certaines de nos hypothèses, en particulier sur la présence significative de contacts et chocs entre particules. Néanmoins, cette approche est purement qualitative et n'est pas suffisante pour comprendre toutes les subtilités du problème.

Importance des contacts entre sphères.

Dans cette section, les résultats des simulations numériques présentés précédemment vont être analysés de façon à interpréter les résultats expérimentaux mais aussi pour essayer d'expliquer les différences entre les expériences et le modèle simple qui propose

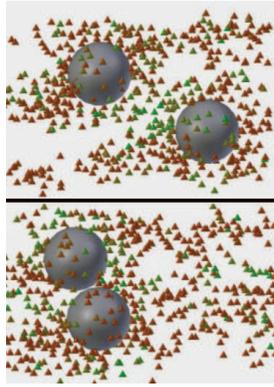


Figure 1.19: Observation d'un contact entre 2 sphères, les tétraèdres représentent les particules SPH, et les couleurs codent pour les taux de cisaillement locaux, faibles pour le vert et forts pour le rouge.

l'existence d'un scaling unique.

On va noter σ et $\dot{\gamma}$ la contrainte et le taux de cisaillement macroscopique alors que σ_l et $\dot{\gamma}_l$ renverront aux contraintes et taux de cisaillement locaux, c'est-à-dire ceux portés par les particules SPH.

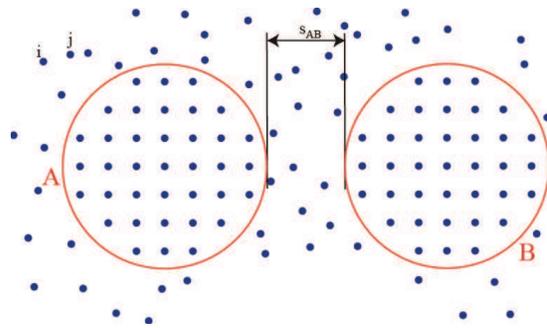


Figure 1.20: Représentation simplifiée de deux particules au contact : selon la distance s_{AB} , les particules SPH seront associées aux contacts ou au volume. Dans le cas où la distance s_{AB} est inférieure à la taille d'une particule SPH alors le taux de cisaillement est calculé à l'aide des forces de lubrification.

Nous allons également faire la distinction entre les contraintes issues des particules SPH modélisant le fluide et les contraintes issues des contacts proches, entre les sphères modélisant les particules, causées par les forces de lubrification.

Cette distinction se doit d'être précisée. Les simulations ne donnent que les données

portées par les particules SPH ainsi que la position des différentes sphères. Dans un premier temps il faut trouver quelles sphères sont en contacts les unes avec les autres. Pour cela, un algorithme de triangulation de Delaunay a été appliqué à toutes les sphères présentes dans la suspension (pour plus de détails voir [52]). L'idée est de construire le tétraèdre de plus petit volume contenant le centre de la sphère de référence et dont les 4 sommets sont les centres de 4 autres sphères. Ainsi pour une sphère on en déduit 4 contacts potentiels. Une fois tous les contacts théoriques déterminés, un second algorithme est utilisé pour éliminer tous les doublons possibles et enfin sont éliminées toutes sphères éloignées l'une de l'autre de plus d'un demi rayon, taille pour laquelle on estime que ce n'est plus réellement un contact. A l'aide des différents couples de particules un nouvel algorithme calcule le taux de cisaillement et la contrainte qui sont associés à ce contact à l'aide des forces de lubrification présentées précédemment. Cette démarche est très importante surtout dans le cas de contacts très proches pour lesquels la taille non-finie de la particule SPH du fluide pose problème puisqu'on ne peut plus sonder les taux de cisaillement locaux induits par ce contact. Ainsi, faire la distinction entre le bulk (SPH) et les contacts via la méthode exposée ci-dessus est une nouvelle méthode pour chercher les origines microscopiques des observations expérimentales précédentes.

Nécessité de s'intéresser à la microstructure

Toutes les théories présentées lors de l'état de l'art avancent la continuité de la contrainte comme la raison pour laquelle un rescaling simple doit être utilisé, or nous avons d'ores et déjà montré que cette hypothèse n'était pas valable. Néanmoins, nous allons regarder comment les contraintes sont réparties dans une suspension concentrée. Etudier les distributions de contraintes locales σ_l s'est révélé être très compliqué puisque la valeur de la contrainte locale ne va pas uniquement dépendre du taux de cisaillement local mais également de la manière dont les sphères autour s'approchent les unes des autres (voir paragraphe sur les forces de lubrification). Nous avons donc choisi de regarder un objet qui s'apparente à une densité de contrainte. Etant donné les ordres de grandeur sur lesquels s'étendent les taux de cisaillement locaux, une échelle logarithmique sera utilisée pour toutes les distributions : le pas entre chaque point de la distribution sera constant en échelle logarithmique ($\forall i, \log(i + 1) - \log(i) = C$).

Pour avoir la meilleure précision possible, les données ont été compilées à partir de 40 frames différentes de la simulation, obtenues dans le régime permanent. Le nombre de particules SPH sondées ainsi que le nombre de contacts observés sont suffisant pour

obtenir une statistique robuste sur ces deux types de données.

Le fait d'utiliser une échelle logarithmique et de moyenner dans le temps lors du régime permanent découle des observations précédentes quant aux hétérogénéités spatiales et temporelles.

Les simulations étant effectuées à taux de cisaillement macroscopique constant, nous allons tout d'abord regarder la distribution suivante : pour chaque gamme de taux de cisaillement locaux, nous allons sommer les contraintes correspondantes puis diviser par le nombre total de contacts. Cela nous permet de ne pas être influencé par le fait que plus une suspension est concentrée et plus le nombre de contacts est grand.

Dans un premier temps nous pouvons étudier la répartition de la densité de contraintes pour un fluide à 40% de fraction volumique pour des matrices différentes (Figure 1.21). Que ce soit pour la distribution correspondante aux particules SPH dans le bulk (haut) ou la distribution correspondante aux contacts entre sphères (bas), on peut observer que les contraintes issues des taux de cisaillement élevés sont plus grandes dans le cas du fluide rhéoépaississant. Cela avait déjà été supposé lors d'une discussion antérieure où l'on expliquait que pour un même taux de cisaillement macroscopique on pouvait s'attendre à des comportements différents entre les fluides rhéofluidifiant, rhéoépaississant et newtonien (Figure 1.3). Cette première étude des distributions montrent également l'importance de distinguer bulk et contacts.

Dans un second temps, on peut également regarder comment les distributions de densité de contraintes sont modifiées par la fraction volumique (Figure 1.22). Ici on peut observer que l'évolution de ces distributions pour les sphères au contact sont totalement différentes dans le cas du fluide rhéofluidifiant ou rhéoépaississant. Dans le cas du fluide rhéofluidifiant, la distribution semble être uniquement shiftée vers les hauts taux de cisaillement, alors que dans le cas du fluide rhéoépaississant, l'augmentation de la fraction volumique va entraîner une modification de la forme de la distribution : il y a disparition du pic et la distribution s'aplatit preuve de l'importance de plus en plus grande des contraintes à forts cisaillements.

Pour être totalement complet sur ces distributions de densité de contraintes, on peut également tracer les distributions densité de contraintes en fonction de la contrainte (Figure 1.23). Les observations précédentes restent valables.

Ainsi cette étude des distributions de densité de contraintes a permis de mettre en lumière à la fois l'importance de :

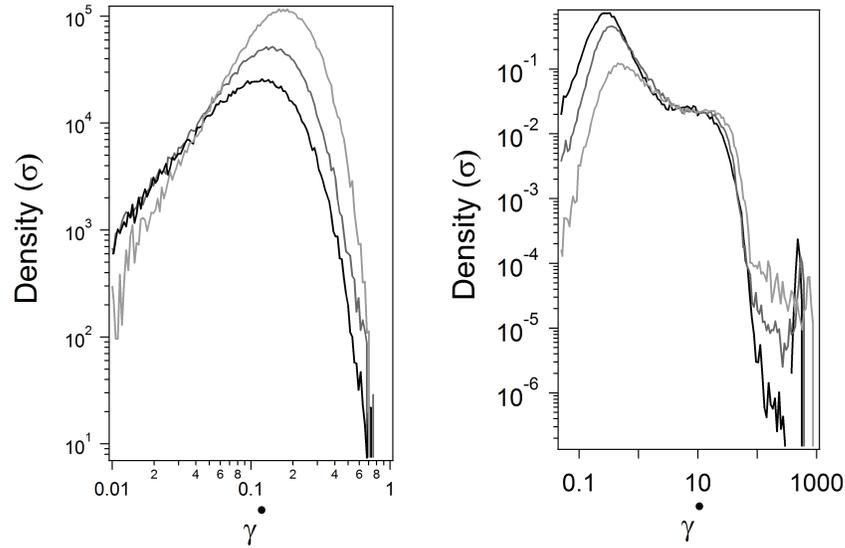


Figure 1.21: Distributions de densité de contraintes au taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma} = 2.\dot{\gamma}^*$ pour $\phi = 40\%$ en fonction du taux de cisaillement pour les particules SPH dans le bulk (**gauche**) et les particules SPH au contact (**droite**). Les couleurs coïncident pour les types de fluides, noir pour le rhéofluidifiant, gris foncé pour le newtonien et gris pour le rhéopaisissant.

- la loi d'écoulement locale : les distributions de contraintes sont fortement influencées par la nature du fluide matrice.
- la microstructure : lorsque la fraction volumique augmente, la distribution des contraintes est totalement différente.

Conclusions

Dans cette partie introductive, nous nous sommes attachés à démontrer que les arguments simples expliquant le rescaling des suspensions concentrées non-newtoniennes n'étaient pas valables. Nous avons également montré l'importance d'étudier la microstructure pour comprendre le comportement de telles suspensions. Pour se détacher au plus de l'importance des lois d'écoulement locales, nous allons tout particulièrement étudier la distribution de taux de cisaillement locaux : ces taux de cisaillement locaux sont uniquement fonction de la microstructure, donc ils sont un excellent moyen de sonder celle-ci. Ensuite les lois d'écoulements nous permettront de remonter à la contrainte et donc à la viscosité.

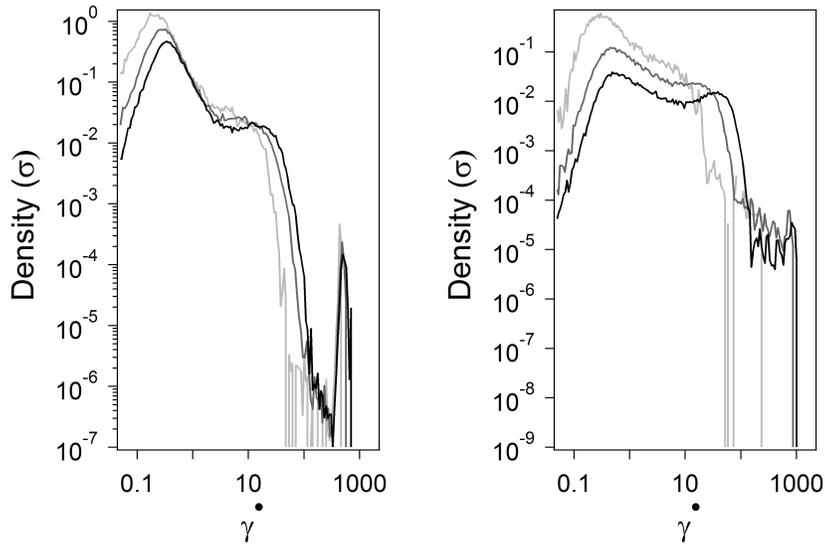


Figure 1.22: Distributions de densité de contraintes en fonction du taux de cisaillement pour les fractions volumiques $\phi = 20\%$ (gris) $\phi = 40\%$ (gris foncé) et $\phi = 50\%$ (noir) au taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 2.\dot{\gamma}^*$ pour les particules SPH au contact dans le cas d'un fluide matrice rhéofluidifiant (**gauche**) et rhéopaissant (**droite**).

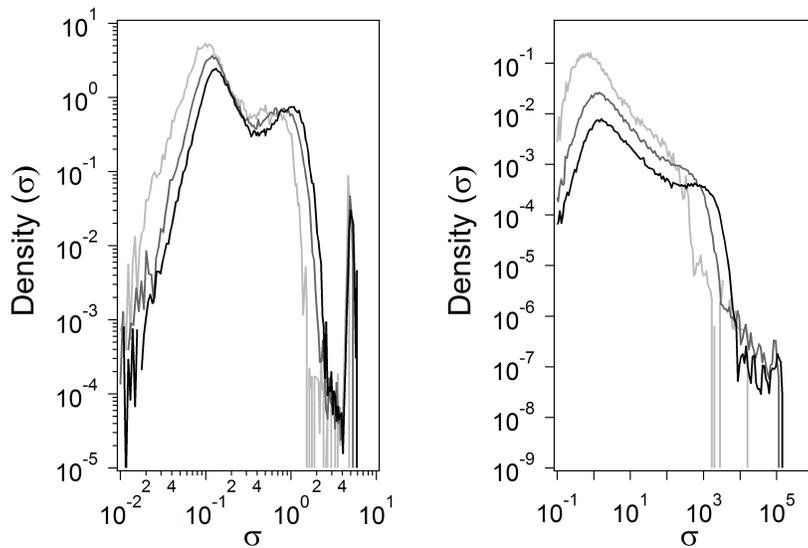


Figure 1.23: Distributions de densité de contraintes en fonction de la contrainte pour les fractions volumiques $\phi = 20\%$ (gris) $\phi = 40\%$ (gris foncé) et $\phi = 50\%$ (noir) au taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 2.\dot{\gamma}^*$ pour les particules SPH au contact dans le cas d'un fluide matrice rhéofluidifiant (**gauche**) et rhéopaissant (**droite**).

1.4.2 Etude de la microstructure via les distributions des taux de cisaillement locaux

La contrainte macroscopique totale mesurée σ est la somme de toutes les contraintes microscopiques venant de toutes les particules SPH (σ^{SPH}) et de tous les contacts entre sphères (σ^c). A partir de ces données on peut également estimer la contribution relative à la contrainte totale venant des particules SPH et des contacts, respectivement $\Phi^{SPH} = \sigma^{SPH}/\sigma$ et $\Phi^c = \sigma^c/\sigma$. On va aussi définir les fonctions de densité de probabilité des taux de cisaillement locaux $P_{\phi, \dot{\gamma}}^{SPH}(\dot{\gamma}^l)$ et $P_{\phi, \dot{\gamma}}^c(\dot{\gamma}^l)$.

Quelque soit la nature du fluide de référence, la contribution relative des contacts, Φ^c , augmente avec la fraction volumique comme on peut l'observer sur la Figure 1.24a), ce qui paraît tout à fait logique puisque, plus on ajoute de particules et plus les probabilités de rencontre entre sphère sont élevées. De plus, cette contribution relative des contacts est différente selon la nature du fluide porteur : de plus en plus importante quand on passe d'un fluide rhéofluidifiant, à un fluide Newtonien et enfin à un fluide rhéoépaississant.

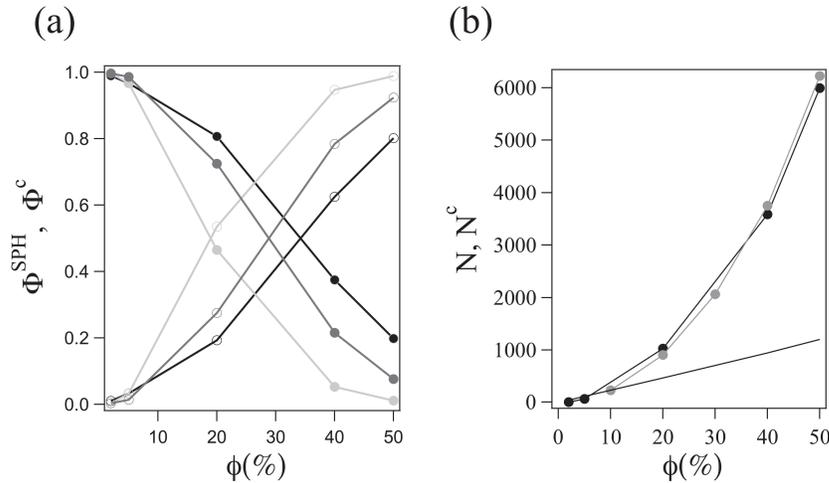


Figure 1.24: **a** Contribution relative à la contrainte totale due aux particules SPH (Φ^{SPH}) (disque) et aux contacts (Φ^c) (cercle) en fonction de la fraction volumique (ϕ) pour un fluide porteur rhéofluidifiant (noir), Newtonien (gris) et rhéo-épaississant (gris clair) au taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 2.\dot{\gamma}^*$. **b** Nombres de contacts N^c en fonction de la fraction volumique pour le fluide rhéofluidifiant (noir) et rhéoépaississant (gris) au taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 2.\dot{\gamma}^*$. La ligne indique l'évolution du nombre de sphères avec la fraction volumique.

Fraction volumique	$\dot{\gamma}(s^{-1})$			
	1	3	10	30
20%	0.0096	0.0266	0.0583	0.1129
40%	0.0117	0.0304	0.0652	0.1253
50%	0.0117	0.0294	0.0620	0.1311

Table 1.4: Valeur moyenne de la contrainte associée à une particule SPH dans le bulk pour une suspension rhéofluidifiante.

La contrainte moyenne d'une particule SPH (σ^{SPH} divisée par le nombre de particules SPH modélisant le fluide) pour le fluide rhéofluidifiant est donnée dans le tableau (1.4). Cette contrainte moyenne augmente avec le taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma}$ mais n'augmente que faiblement avec la fraction volumique, ce qui est surprenant. Ce résultat peut néanmoins s'expliquer au regard de la Figure 1.24 où l'on observe (i) que la contribution des particules SPH diminue avec la fraction volumique (ii) et que le nombre de contacts augmente avec la fraction volumique. Ainsi le fluide porteur loin des contacts voit sa contribution à la contrainte diminuer avec la fraction volumique jusqu'à devenir insignifiante par rapport à la contribution venant des contacts entre particules. Par conséquent voir une suspension comme un fluide porteur cisailé à plus fort taux de cisaillement n'est pas un modèle rigoureux pour caractériser une suspension, on doit faire la différence entre ce qui se passe dans le volume et ce qui se passe au contact.

Les densités de probabilités $P_{\phi, \dot{\gamma}}^{SPH}(\dot{\gamma}^l)$ et $P_{\phi, \dot{\gamma}}^c(\dot{\gamma}^l)$ possèdent des formes différentes comme on peut l'observer sur la Figure 1.25. On remarque que $P_{\phi, \dot{\gamma}}^{SPH}(\dot{\gamma}^l)$ la distribution de taux de cisaillement des particules SPH dans le bulk est centrée autour du taux de cisaillement macroscopique, $\dot{\gamma}$, tandis que la distribution des taux de cisaillement aux contacts s'étend sur plusieurs ordres de grandeur en $\dot{\gamma}$. Une autre propriété remarquable est la similitude entre ces distributions de taux de cisaillement à différents taux de cisaillement macroscopiques $\dot{\gamma}$: elles sont seulement décalées. Ainsi, nous allons uniquement regarder ces distributions pour un taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma} = 2 \cdot \dot{\gamma}^*$, où $\dot{\gamma}^*$ est le taux de cisaillement de transition entre la partie newtonienne et non-newtonienne du fluide modèle à fraction volumique nulle (équivalent à $10s^{-1}$ et $3s^{-1}$ pour le fluide rheofluidifiant et rheopaississant respectivement ce qui sera égal à 0.1 dans le code pour les deux fluides).

En comparant les distributions de taux de cisaillement locaux à 20% et 50% en fraction volumique, on peut observer que l'augmentation de la fraction volumique va dépeupler les faibles taux de cisaillement et augmenter la population aux forts taux de cisaillement. Ainsi deux effets s'additionnent lorsqu'on augmente la fraction volumique

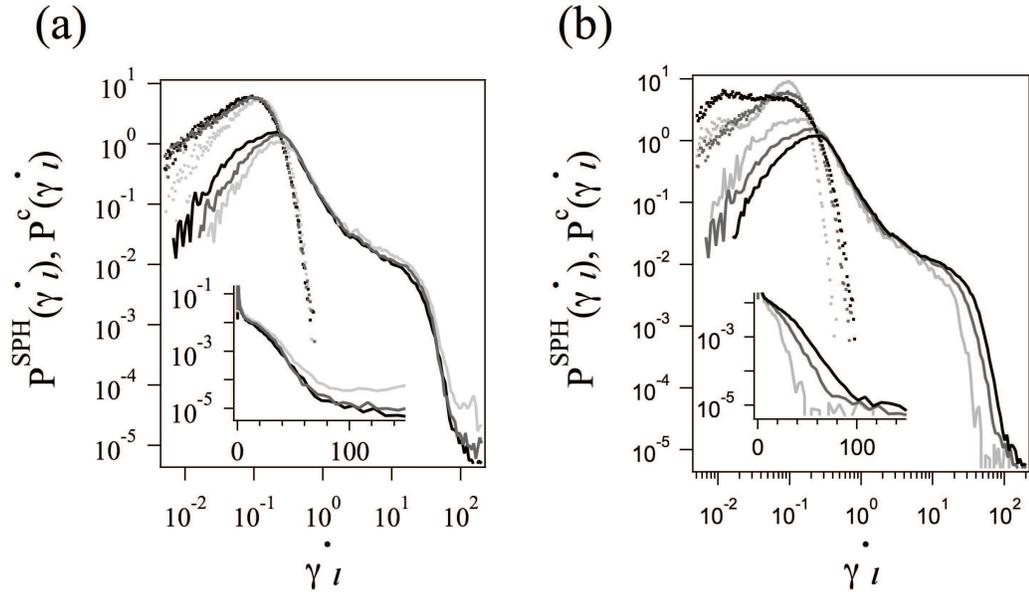


Figure 1.25: **a** Densité de probabilité des taux de cisaillement locaux pour les particules SPH (points) et pour les contacts intersphères (lignes continues) à fraction volumique constante ($\phi = 40\%$) pour une fluide rhéofluidifiant (noir) Newtonien (gris foncé) et rhéoépaississant (gris clair). **b** Densité de probabilité des taux de cisaillement locaux pour les particules SPH (points) et pour les contacts intersphères (lignes continues) pour un fluide porteur rhéofluidiant à différentes fractions volumiques 20%, 40% et 50% de la gauche vers la droite. Le taux de cisaillement macroscopique est de $\dot{\gamma} = 2 \cdot \dot{\gamma}^*$

en sphères dures : d'une part le nombre de contacts augmente ce qui génère plus de contraintes, mais les taux de cisaillement internes sont également plus importants et par conséquent génèrent des contraintes plus importantes. Aussi, bien que les taux de cisaillement extrêmes observés donnent lieu à des contraintes locales, σ^l , extrêmement élevées il faut bien garder à l'esprit que les probabilités de telles zones sont très faibles.

Si l'on compare les distributions de taux de cisaillement à fraction volumique constante (40%) mais pour des fluides porteurs de natures différentes (rhéofluidifiants, rhéoépaississants et newtoniens) on n'observe pas de différences majeures entre celles-ci. Ceci est un résultat remarquable qui tend à montrer le caractère universel de ce type de suspension. Si l'on revient dans le cas où l'on permet à la fraction volumique de varier (Figure 1.25b) on peut noter que la forme des distributions ne varie que très peu, mais on peut néanmoins voir que lorsqu'on augmente la fraction volumique alors (i) on augmente la densité de probabilité des contacts à forts taux de cisaillement et (ii) on augmente la queue de la densité de probabilité des particules

SPH dans le bulk à forts taux de cisaillement.

1.4.3 Rescaling des distributions des taux de cisaillement locaux en une courbe maîtresse.

Ainsi, de façon identique aux expériences de rhéologie, les distributions de taux de cisaillement locaux ont des formes similaires dans la représentation *Log/Log* lorsque l'on varie la fraction volumique ϕ en sphères dures à taux de cisaillement macroscopique constant. Il doit donc exister comme précédemment une fonction mathématique qui permet de faire se surperposer toutes les fonctions $P(\dot{\gamma}, \phi)$. La fonction de distribution étant normée par définition, il ne peut exister qu'un facteur unique, dont la formule est donnée par l'équation(1.43), cette formule peut se démontrer en écrivant la normalisation d'une fonction de distribution.

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_{\phi_0, \dot{\gamma}}^c(\dot{\gamma}_l) d\dot{\gamma}_l = 1 \quad (1.40)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\alpha_{\phi, \phi_0}^c} P_{\phi_0, \dot{\gamma}}^c \left(\frac{\dot{\gamma}_l}{\alpha_{\phi, \phi_0}^c} \right) d\dot{\gamma}_l = 1 \quad (1.41)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_{\phi, \dot{\gamma}}^c(\dot{\gamma}_l) d\dot{\gamma}_l = 1 \quad (1.42)$$

$$P_{\phi, \dot{\gamma}}^c(\dot{\gamma}_l) = \frac{1}{\alpha_{\phi, \phi_0}^c} P_{\phi_0, \dot{\gamma}}^c \left(\frac{\dot{\gamma}_l}{\alpha_{\phi, \phi_0}^c} \right) \quad (1.43)$$

La formule ci-dessus est adaptée à l'étude de la superposition des taux de cisaillement locaux pour les contacts $P_{\phi_0, \dot{\gamma}}^c$.

Pour les particules SPH du fluide, la fonction de densité de probabilité est toujours centrée autour de $\dot{\gamma}_l = \dot{\gamma}$ quelque soit la fraction volumique, on peut faire un rescaling équivalent en utilisant $\dot{\gamma}_l - \dot{\gamma}$ comme variable pour garder toute fonction rescalée centrée autour de $\dot{\gamma}_l = \dot{\gamma}$. Ainsi, la version modifiée du rescaling de la fonction de densité de probabilité pour les particules de fluide SPH peut s'écrire comme une version semblable à la formule générale précédente :

$$P_{\phi, \dot{\gamma}}^{SPH}(\dot{\gamma}_l - \dot{\gamma}) = \frac{1}{\alpha_{\phi, \phi_0}^{SPH}} P_{\phi_0, \dot{\gamma}}^{SPH} \left(\frac{\dot{\gamma}_l - \dot{\gamma}}{\alpha_{\phi, \phi_0}^{SPH}} \right) \text{ for } \dot{\gamma}_l > \dot{\gamma} \quad (1.44)$$

Ce rescaling ne permet pas de superposer les distributions à faible taux de cisaillement à cause de la modification effectuée (on force la valeur du maximum). Néanmoins, les faibles taux de cisaillement contribuent de façon très faible à la contrainte totale.

Les coefficients α_{ϕ, ϕ_0}^c et $\alpha_{\phi, \phi_0}^{SPH}$ introduits dans les équations (1.43) et (1.44) sont les facteurs de rescaling des distributions de taux de cisaillement pour les contacts et les

particules dans le bulk respectivement.

Il a fallu également déterminer les facteurs α_{ϕ, ϕ_0} pour permettre de vérifier l'hypothèse que les fonctions de densité de probabilité de distributions des taux de cisaillement sont potentiellement superposables. Pour cela, la solution choisie pour déterminer le facteur α_{ϕ, ϕ_0} est d'écrire le calcul du taux de cisaillement moyen sur l'ensemble de la distribution.

Ainsi on peut relier les facteurs de rescaling au taux de cisaillement moyen :

$$\langle \dot{\gamma}_l \rangle_{\phi, \dot{\gamma}}^c = \int_{-\infty}^{\infty} P_{\phi, \dot{\gamma}}^c(\dot{\gamma}_l) \dot{\gamma}_l d\dot{\gamma}_l \quad (1.45)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\alpha_{\phi, \phi_0}^c} P_{\phi_0, \dot{\gamma}}^c \left(\frac{\dot{\gamma}_l}{\alpha_{\phi, \phi_0}^c} \right) \dot{\gamma}_l d\dot{\gamma}_l \quad (1.46)$$

$$= \alpha_{\phi, \phi_0}^c \int_{-\infty}^{\infty} P_{\phi_0, \dot{\gamma}}^c(u) u du \quad (1.47)$$

$$= \alpha_{\phi, \phi_0}^c \langle \dot{\gamma}_l \rangle_{\phi_0, \dot{\gamma}}^c \quad (1.48)$$

$$\alpha_{\phi, \phi_0}^c = \frac{\langle \dot{\gamma}_l \rangle_{\phi, \dot{\gamma}}^c}{\langle \dot{\gamma}_l \rangle_{\phi_0, \dot{\gamma}}^c} \quad (1.49)$$

où $\langle \dots \rangle^c$ signifie que la moyenne a été faite sur la distribution des taux de cisaillement au contact.

Pour conclure, on peut définir un facteur de rescaling α_{ϕ, ϕ_0}^c pour les densités de probabilité des taux de cisaillement aux contacts. Il peut être calculer facilement en faisant le rapport entre la valeur de la moyenne du taux de cisaillement pour la distribution des contacts à la fraction volumique étudiée et à la fraction volumique de référence ϕ_0 .

On peut dériver un résultat semblable pour les fonctions de densités de probabilité des particules SPH. Ainsi $\alpha_{\phi, \phi_0}^{SPH}$ est relié aux taux de cisaillement moyens par la formule :

$$\alpha_{\phi, \phi_0}^{SPH} = \frac{\langle \dot{\gamma}_l - \dot{\gamma} \rangle_{\phi, \dot{\gamma}}^{SPH}}{\langle \dot{\gamma}_l - \dot{\gamma} \rangle_{\phi_0, \dot{\gamma}}^{SPH}} \quad \text{for } \dot{\gamma}_l > \dot{\gamma} \quad (1.50)$$

Pour tester la validité de nos hypothèses, nous avons calculé les α_{ϕ, ϕ_0}^c et les $\alpha_{\phi, \phi_0}^{SPH}$ en utilisant les formules démontrées précédemment, et avons appliqué les formules de rescaling introduites en début de section en utilisant ces valeurs de α .

Les densités de probabilités rescalées pour les particules SPH sont tracées sur la Figure 1.27. On observe une bonne superposition des différentes courbes pour des

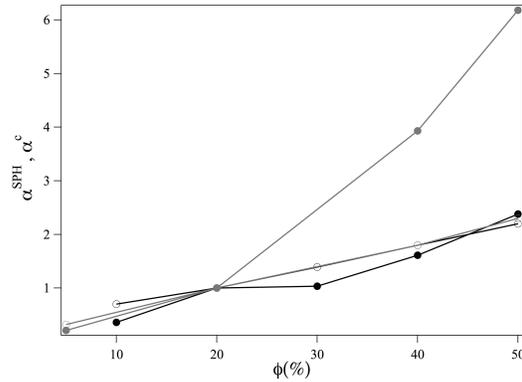


Figure 1.26: Evolution des facteurs de rescaling $\alpha_{\phi, \phi_0=20\%}^c$ (disque) et les $\alpha_{\phi, \phi_0=20\%}^{SPH}$ (cercle) avec la fraction volumique pour un fluide rhéofluidifiant (noir) et rhéoépaississant (gris) pour un taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma} = 2.\dot{\gamma}^*$. La courbe de référence pour le rescaling a été choisie à $\phi_0 = 20\%$.

taux de cisaillement supérieurs aux taux de cisaillement macroscopiques que ce soit pour des fluides de natures différentes (a) ou de fractions volumiques différentes (b). Les facteurs de rescaling α^{SPH} obtenus sont donnés dans la Figure 1.26, et on peut observer que les facteurs sont identiques pour les suspensions rhéofluidifiantes et rhéoépaississantes à fractions volumiques constantes.

De la même façon, on a tracé le rescaling des distributions pour les taux de cisaillement aux contacts que l'on peut voir dans la Figure 1.28. Les facteurs de rescaling utilisés ont été déduits de l'équation(1.49), et ont été également tracés sur la Figure 1.26. De nouveau on observe une très bonne superposition de ces fonctions de distributions quelque soient le fluide et la fraction volumique simulés, ce qui montre le bienfondé de cette étude statistique. De façon suprenante, les facteurs de rescaling pour les contacts sont identiques à ceux des particules SPH pour le fluide rhéofluidiant. En revanche, les facteurs de rescaling aux contacts sont supérieurs dans le cas du fluide rhéoépaississant, ce qui peut s'expliquer par la présence d'une petite bosse aux forts taux de cisaillement pour la fonction de distribution des contacts.

Pour conclure, il est possible en utilisant les lois de rescaling définies par les équations (1.43) et (1.44) : (i) de calculer deux facteurs de rescalings microscopiques α^{SPH} et α^c respectivement pour les distributions des taux de cisaillement des particules SPH dans le bulk et des contacts entre sphères, (ii) d'utiliser ces facteurs de rescaling microscopiques pour obtenir une courbe maîtresse pour les fonctions de densités de distributions des taux de cisaillement quelque soit le type de fluide et sa fraction

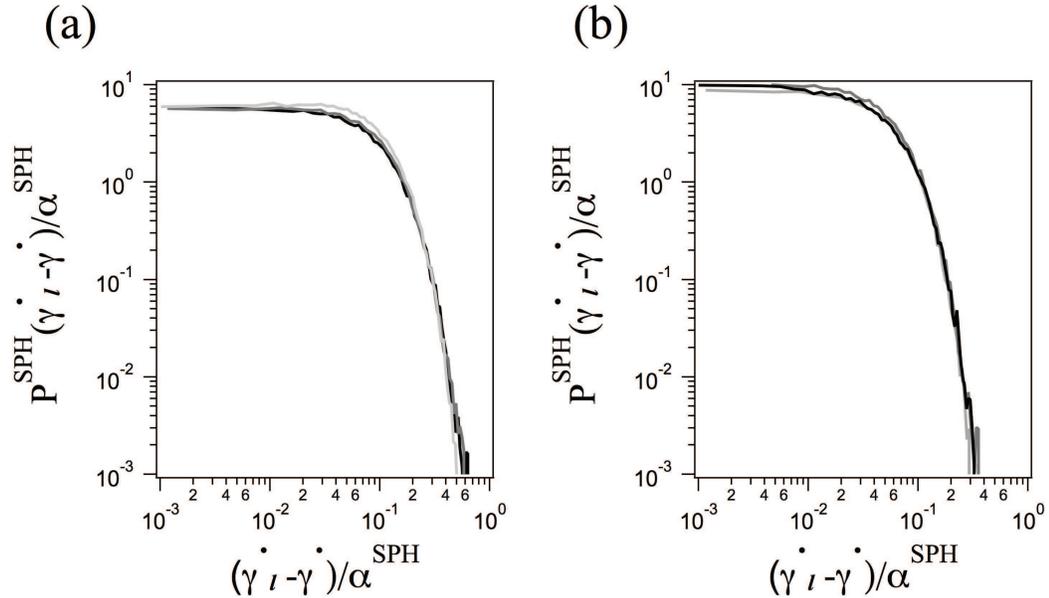


Figure 1.27: **a** Rescaling de la densité de probabilité des taux de cisaillement locaux pour les particules SPH à fraction volumique constante ($\phi = 40\%$) pour un fluide rhéofluidifiant (noir) Newtonien (gris foncé) et rhéoépaississant (gris clair). **b** Rescaling de la densité de probabilité des taux de cisaillement locaux pour les particules SPH pour un fluide rhéofluidifiant à différentes fractions volumiques 20%, 40% et 50%. Le taux de cisaillement macroscopique est de $\dot{\gamma} = 2 \cdot \dot{\gamma}^*$

volumique en sphères dures.

Le facteur α augmente avec la fraction volumique ce qui est logique puisque plus la fraction volumique augmente et plus la distance interparticulaire moyenne diminue : il en résulte une augmentation des taux de cisaillement moyens internes. Dans le cas où les sphères ne bougeraient que selon l'axe du cisaillement, alors les facteurs de rescaling α seraient purement d'origine géométrique et devraient donc être reliés aux facteurs de rescaling macroscopiques $\dot{\gamma}_{sc}$ et l'on devrait observer que :

$$\alpha_{\phi, \phi_0} \approx \frac{\dot{\gamma}_{sc}(\phi_0)}{\dot{\gamma}_{sc}(\phi)} \quad (1.51)$$

Or ce n'est pas le cas. En effet, si l'on suppose un déplacement des sphères uniquement selon l'axe du cisaillement, alors l'hypothèse de continuité de la contrainte serait vérifiée et on aurait observé expérimentalement que $\eta_{sc} = 1/\dot{\gamma}_{sc}$. Toutes ces observations, ainsi que l'allure générale des distributions de taux de cisaillement, qui est très loin d'être semblable à une fonction de Dirac centrée sur $\dot{\gamma}_{sc} \cdot \dot{\gamma}$, tendent à démontrer que

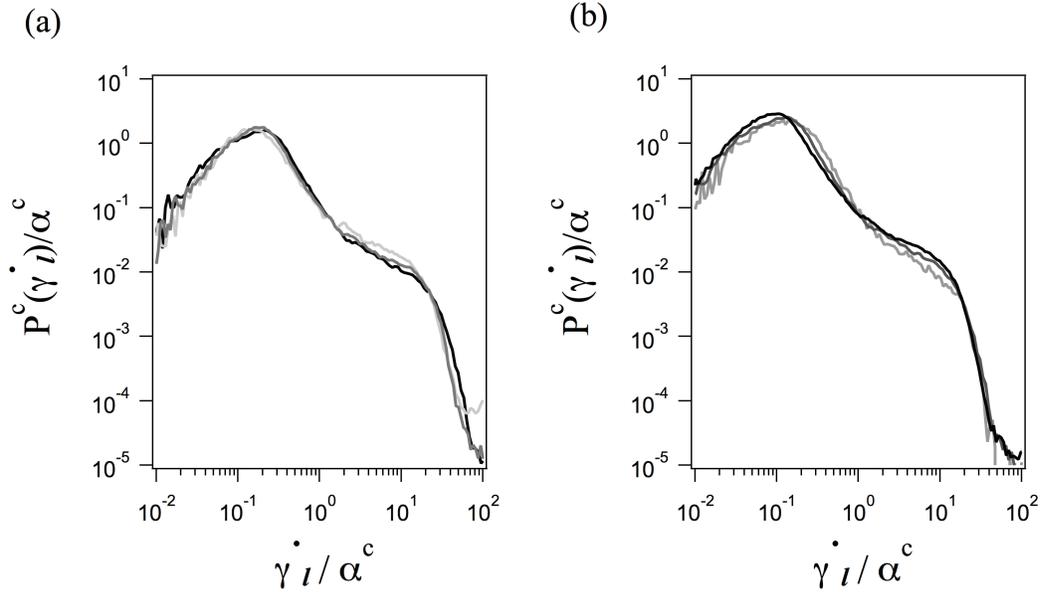


Figure 1.28: **a** Rescaling de la densité de probabilité des taux de cisaillement locaux pour les contacts à fraction volumique constante ($\phi = 40\%$) pour un fluide rhéofluidifiant (noir) Newtonien (gris foncé) et rhéoépaississant (gris clair). **b** Rescaling de la densité de probabilité des taux de cisaillement locaux pour les contacts pour un fluide rhéofluidifiant à différentes fractions volumiques 20%, 40% et 50%. Le taux de cisaillement macroscopique est de $\dot{\gamma} = 2 \cdot \dot{\gamma}^*$

les hypothèses qui mènent à la conclusion de la continuité de la contrainte ne sont pas valables. On a pu montrer que l'ajout de sphères a un impact beaucoup plus important qu'uniquement une modification simpliste des taux de cisaillement internes, c'est en pratique l'ensemble de la distribution des taux de cisaillement internes qui est affecté par l'augmentation de la fraction volumique.

1.4.4 Lien entre les facteurs de rescaling microscopiques et macroscopiques

On a donc deux observations principales à ce stade :

- il est possible de réaliser une courbe maîtresse des expériences de rhéologie en utilisant les facteurs de rescaling η_{sc} et $\dot{\gamma}_{sc}$
- et de réaliser des courbes maîtresses pour les distributions de taux de cisaillement locaux des particules SPH dans le bulk et pour les contacts en utilisant les facteurs de rescaling α^{SPH} et α^c .

Le fait que deux types de données différentes peuvent être superposées de façon similaire en utilisant des facteurs numériques laissent penser qu'il doit exister une relation simple entre ces facteurs. Il faut donc chercher un lien entre les facteurs de rescaling macroscopiques (η_{sc} et $\dot{\gamma}_{sc}$) et le facteur de rescaling α^c (puisque l'on a vu que la majorité de la contrainte est due au contact, cf Figure 1.24).

Une manière d'approcher le problème est de se servir (comme pour l'exemple où on détermine les α) de la définition d'une valeur moyenne en utilisant la densité de probabilité. Ainsi on peut calculer la valeur moyenne de la contrainte associée aux taux de cisaillement locaux au contact :

$$\langle \sigma \rangle_{\phi, \dot{\gamma}}^c = \int_{-\infty}^{\infty} P_{\phi, \dot{\gamma}}^c(\dot{\gamma}_l) \sigma(\dot{\gamma}_l) d\dot{\gamma}_l \quad (1.52)$$

$$\langle \sigma \rangle_{\phi, \dot{\gamma}}^c = \int_{-\infty}^{\infty} P_{\phi, \dot{\gamma}}^c(\dot{\gamma}_l) \eta(\dot{\gamma}_l) \dot{\gamma}_l d\dot{\gamma}_l \quad (1.53)$$

Dans la suite du calcul, l'équation (1.43) et une loi de fluide en loi de puissance seront utilisées. La loi de puissance peut se justifier en observant que pour les taux de cisaillement microscopiques contribuant fortement à la contrainte, la loi de fluide est bien approximée par celle-ci ($\dot{\gamma} \gg \dot{\gamma}^*$).

$$\langle \sigma \rangle_{\phi, \dot{\gamma}}^c = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\alpha_{\phi, \phi_0}^c} P_{\phi_0, \dot{\gamma}}^c \left(\frac{\dot{\gamma}_l}{\alpha_{\phi, \phi_0}^c} \right) \eta(\dot{\gamma}_l) \dot{\gamma}_l d\dot{\gamma}_l \quad (1.54)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\alpha_{\phi, \phi_0}^c} P_{\phi_0, \dot{\gamma}}^c \left(\frac{\dot{\gamma}_l}{\alpha_{\phi, \phi_0}^c} \right) A_0 \dot{\gamma}_l^{n-1} \dot{\gamma}_l d\dot{\gamma}_l \quad (1.55)$$

$$= (\alpha_{\phi, \phi_0}^c)^n \int_{-\infty}^{\infty} P_{\phi_0, \dot{\gamma}}^c(u) A_0 u^{n-1} u du \quad (1.56)$$

$$= (\alpha_{\phi, \phi_0}^c)^n \int_{-\infty}^{\infty} P_{\phi_0, \dot{\gamma}}^c(u) \eta(u) u du \quad (1.57)$$

$$\langle \sigma \rangle_{\phi, \dot{\gamma}}^c = (\alpha_{\phi, \phi_0}^c)^n \langle \sigma \rangle_{\phi_0, \dot{\gamma}}^c \quad (1.58)$$

Ainsi on en déduit que les valeurs moyennes de la contrainte locale issues des contacts à différentes fractions volumiques sont reliées mathématiquement par le facteur $(\alpha_{\phi, \phi_0}^c)^n$. Ce calcul est exact et ne découle que du fait que les fonctions de distributions peuvent être superposées pour former une courbe maîtresse ce qui a déjà été montré. En revanche, la quantité $\langle \sigma \rangle^c$ n'est pas une quantité macroscopique, mais on peut en déduire une quantité macroscopique qui est la contrainte totale exercée sur l'échantillon en écrivant simplement la relation entre la contrainte totale $\sigma^{c, total}$, le nombre de contacts dans l'échantillon $N^c(\phi)$ et la proportion relative de la contrainte issue des contacts

$\Phi^c(\phi)$:

$$\langle \sigma \rangle_{\phi, \dot{\gamma}}^c = \frac{1}{N^c(\phi)} \sigma_{\phi, \dot{\gamma}}^{c, total} = \frac{\Phi^c(\phi)}{N^c(\phi)} \sigma_{\phi, \dot{\gamma}} \quad (1.59)$$

En utilisant le fait que la relation précédente est vraie quelque soit la fraction volumique on en déduit que :

$$\frac{\Phi^c(\phi)}{N^c(\phi)} \sigma_{\phi, \dot{\gamma}} = (\alpha_{\phi, \phi_0}^c)^n \frac{\Phi^c(\phi_0)}{N^c(\phi_0)} \sigma_{\phi_0, \dot{\gamma}} \quad (1.60)$$

$$\sigma_{\phi, \dot{\gamma}} = (\alpha_{\phi, \phi_0}^c)^n \frac{\Phi^c(\phi_0) N^c(\phi)}{\Phi^c(\phi) N^c(\phi_0)} \sigma_{\phi_0, \dot{\gamma}} \quad (1.61)$$

En combinant les équations (1.19) et (1.61) qui lient les valeurs de la contrainte macroscopique à différentes fractions volumiques en utilisant respectivement les facteurs de rescaling microscopiques et macroscopiques, on en déduit les relations suivantes :

$$\frac{\eta_{sc}(\phi)}{\dot{\gamma}_{sc}(\phi)^{n-1}} = (\alpha_{\phi, \phi_0}^c)^n \frac{\Phi^c(\phi_0) N^c(\phi)}{\Phi^c(\phi) N^c(\phi_0)} \quad (1.62)$$

$$\frac{\eta_{sc}(\phi)}{\dot{\gamma}_{sc}(\phi)^{n-1}} = (\alpha_{\phi, \phi_0}^c)^n f(\phi, \phi_0) \quad (1.63)$$

La relation (1.63) est fondamentale puisqu'elle permet de faire le lien entre les différents facteurs de rescaling qu'ils soient microscopiques ou macroscopiques en utilisant des données accessibles grâce aux simulations que sont la fraction de la contrainte totale issue des contacts entre sphères dures ($\Phi^c(\phi)$) et le nombre de contacts (N^c). De façon empirique il a été constaté que ces deux données augmentent de façon quasi similaires avec la fraction volumique, ce qui permet de simplifier l'équation (1.63) :

$$\frac{\eta_{sc}(\phi)}{\dot{\gamma}_{sc}(\phi)^{n-1}} \approx (\alpha_{\phi, \phi_0}^c)^n \quad (1.64)$$

Cette relation simplifiée permet de relier facilement les différents facteurs de rescaling microscopiques et macroscopiques. Sur la figure 1.29 ont été tracées les parties gauches et droites des équations (1.63) et (1.64) en fonction de la fraction volumique en utilisant la fraction volumique $\phi_0 = 20\%$ comme référence (ainsi, tous les facteurs de rescaling à cette fraction volumique sont égaux à 1). On observe une bonne corrélation entre ces deux expressions que ce soit pour les fluides rhéofluidifiants ou rhéoepaississants, ce qui tend à démontrer le bienfondé de cette approche.

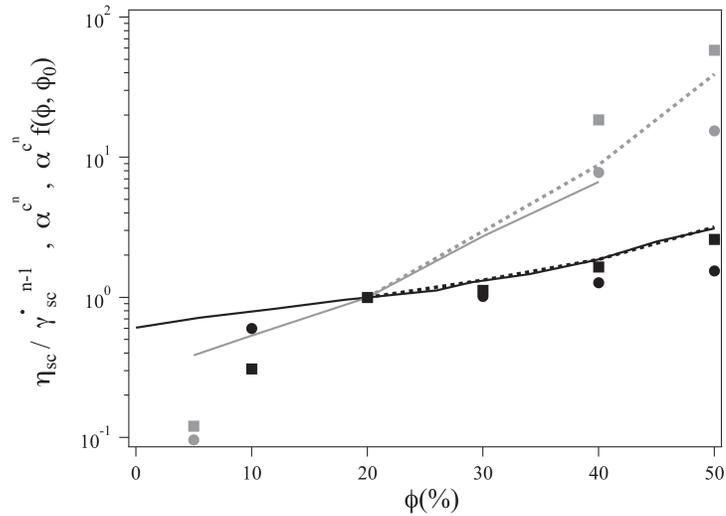


Figure 1.29: Ratio des facteurs de rescaling macroscopiques $(\eta_{sc}/\dot{\gamma}_{sc})^{n-1}$ obtenus via les expériences (lignes continues) et via les simulations (lignes pointillées) en utilisant la fraction volumique $\phi_0 = 20\%$ comme fraction volumique de référence, et des facteurs de rescaling microscopiques $(\alpha^c)^n$ (disque) et $(\alpha^c)^n f(\phi, \phi_0 = 20\%)$ en fonction de la fraction volumique. Les résultats pour le fluide rhéofluidifiant sont tracés en noir et pour le fluide rhéopaisissant en gris. Le taux de cisaillement macroscopique est de $\dot{\gamma} = 2 \cdot \dot{\gamma}^*$

1.5 Conclusion

Au cours de cette étude sur les suspensions non-newtoniennes, nous avons donc mis en lumière la relation entre les propriétés microscopiques (microstructure) et les propriétés macroscopiques d'écoulement. Nous avons observé expérimentalement des résultats similaires à ceux de la bibliographie où l'addition de particules augmentent à la fois la viscosité d'une telle suspension mais diminuent également le taux de cisaillement critique du basculement entre le régime newtonien à faible $\dot{\gamma}$ et le régime non-newtonien à fort $\dot{\gamma}$. Nous avons également confirmé que les courbes d'écoulement à différentes fractions volumiques pouvaient se rescaler en une courbe maîtresse qui n'est autre que la matrice. Contrairement aux arguments simples de la bibliographie, nous avons apporté des arguments physiques cohérents et prouvés par les simulations qu'il n'y avait aucune raison que le facteur de rescaling en viscosité soit l'inverse de celui en taux de cisaillement. Ces simulations ont démontré que pour un taux de cisaillement macroscopique imposé à l'échantillon, les taux de cisaillement internes étaient distribués de façon très dispersés sur plusieurs ordres de grandeur. Nous avons observé que, comme pour les courbes d'écoulement, il était possible de rescaler ces distributions de probabilités de

taux de cisaillement quelque soit la fraction volumique. Ceci laisse penser que la microstructure contrôle la rhéologie. Finalement, nous avons fait le lien entre le rescaling microscopique et macroscopique : cela ouvre de nombreuses possibilités dans différents domaines. Par exemple, en industrie on peut effectuer une mesure rhéologique d'un pâte de ciment et ensuite estimer la rhéologie d'un mortier uniquement en prenant en compte la fraction volumique de sable à ajouter. Le problème restant à étudier est de savoir comment les relations démontrées pour les fluides newtoniens généralisés dans ce travail se comportent lorsque le fluide matrice est à seuil, comme dans le cas d'un ciment. %bibliographyBibtex-chap1-off

Chapitre 2

Thixotropie sous écoulement

2.1 Contexte

De nombreux matériaux voient leurs propriétés changer dans le temps en fonction de la sollicitation à laquelle ils sont soumis. Comprendre et quantifier ces changements, en particulier en ce qui concerne les propriétés rhéologiques est très important. Par exemple, dans le cas de l'industrie cimentaire, il est difficile de prévoir la pompabilité d'un béton fluide de type autoplaçant. La chute de pression nécessaire pour le pomper est fonction de la viscosité du béton, mais celle-ci est susceptible de varier dans le temps au cours du pompage, ce qui rend la prédiction de la pression suffisante plus complexe.

L'objectif de cette partie est de décrire la thixotropie sous écoulement d'une suspension concentrée attractive. Nous allons essayer de comprendre comment une telle suspension, préalablement cisailée très fortement, se comporte lorsqu'elle est soumise à des oscillations d'amplitudes faibles (de l'ordre de grandeur du %). On peut s'attendre à une compétition entre la refloculation des particules et la destruction des agrégats sous l'effet des oscillations. L'impact de plusieurs paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques de floculation/destruction sera également traité dans ce chapitre.

2.1.1 Les interactions mises en jeu

Stabilité vis à vis de la gravité: critère d'appartenance au régime colloïdal.

Contrairement au chapitre précédent, la taille des particules présentes dans notre suspension sera inférieure au micron (μm). Par conséquent, nous ne pouvons plus faire abstraction des interactions entre les différentes particules car leur mobilité

est plus importante. On considère une particule comme colloïdale lorsque sa taille est suffisamment faible pour qu'aucune séparation de phase rapide ne se produise par sédimentation ou crémage. Le mécanisme de sédimentation est dû à plusieurs facteurs physico-chimiques : la différence de densité entre les particules et la matrice, la viscosité de la matrice etc.. Nous pouvons par exemple estimer le rayon critique r_c d'une particule de densité ρ_p dispersée dans un fluide de densité ρ_f et de viscosité η en comparant les temps caractéristiques de sédimentation τ_s et de diffusion thermique τ_t .

Considérons une particule isolée sphérique de rayon r à l'équilibre : elle va subir différentes forces comme le poids, la poussée d'Archimède, et les forces de frottements visqueux. Ces forces vont s'équilibrer de sorte que la particule sédimente à une vitesse constante V_s :

$$m^p \ddot{z} = 0 = -6\pi\eta r V_s + (\rho_p - \rho_s) \frac{4\pi}{3} r^3 g \quad (2.1)$$

$$V_s = \frac{2\Delta\rho g r^2}{9\eta} \quad (2.2)$$

$$\tau_s = \frac{r}{V_s} = \frac{9\eta}{2\Delta\rho g r} \quad (2.3)$$

Ainsi une particule va chuter sur une distance égale à son rayon en un temps τ_c . Le deuxième temps caractéristique τ_t se calcule en écrivant le temps nécessaire pour qu'une particule de rayon r diffuse thermiquement sur une distance moyenne égale à son rayon r :

$$\tau_d = \frac{r^2}{D} = \frac{6\pi\eta r^3}{kT} \quad (2.4)$$

$$(2.5)$$

La comparaison des temps caractéristiques τ_s et τ_d renseigne sur le régime dans lequel nous nous situons. La limite du régime colloïdal se situe donc pour un rayon r_c tel que les deux temps caractéristiques soient du même ordre de grandeur :

$$\frac{9\eta}{2\Delta\rho g r_c} = \frac{6\pi\eta r_c^3}{kT} \quad (2.6)$$

$$r_c = \left(\frac{3kT}{4\pi\Delta\rho g} \right)^{1/4} \quad (2.7)$$

Nous souhaitons utiliser des particules de silice (SiO_2) dans de l'eau. C'est un choix basé à la fois sur le fait qu'il est aisé de trouver de nombreuses particules sphériques de taille contrôlée de silice, mais également sur le fait qu'il est assez facile de contrôler les interactions entre les particules de silice dans un tel système. Ainsi à l'aide de la

formule (2.7), il est possible d'estimer le rayon critique r_c pour la silice ($\rho_c \approx 2$) à température ambiante et nous trouvons $r_c \approx 0.7\mu m$. Pour être certain de se trouver dans le régime colloïdal, nous avons décidé d'utiliser des particules de silice de rayon $a = 250nm$.

Par conséquent, une fois que les particules de silice seront dispersées dans l'eau, nous pouvons nous attendre à ce que les particules de silice ne sédimentent pas.

Interactions entre particules: théorie DLVO

Nous avons vu précédemment que pour qu'une suspension soit stable vis à vis de la gravité il suffisait de choisir une taille de particule telle que son rayon soit inférieur au rayon critique. Pourtant, il existe dans la vie courante plusieurs exemples de suspensions stables dans le temps bien que le rayon moyen des particules soit supérieur au rayon critique. Dans le cas d'une pâte de ciment, à partir d'une certaine fraction volumique solide, les interactions attractives entre les particules de ciment seront suffisantes pour former un réseau tridimensionnel capable de stabiliser la suspension. On parle en général de fluide à seuil puisque qu'il faudra fournir suffisamment d'énergie pour permettre à ce réseau de s'écouler. En revanche, les forces cohésives doivent être suffisamment importantes pour permettre à la structure de ne pas s'effondrer sous son propre poids.

D'un point de vue pratique et industriel, le contrôle des interactions entre particules est important. Dans le cas des matériaux de construction, il est parfois nécessaire de baisser la valeur du seuil d'écoulement, pour la réalisation d'un béton autoplaçant par exemple. Dans cette optique, il est possible d'utiliser des additifs comme un plastifiant qui permet de faire baisser le seuil. L'effet de la concentration en polymères ajoutés sur le seuil est donné en Figure 2.1. Le plastifiant est un polymère qui s'adsorbe à la surface des grains de ciment et qui entraîne une répulsion stérique entre les grains abaissant de fait la valeur du seuil qui caractérise la force du réseau 3D. Lorsque toute la surface des grains est recouverte, l'ajout de plastifiant n'a plus d'effet sur la valeur du seuil, nous sommes arrivés à saturation en polymères.

Après cette brève introduction montrant l'importance du contrôle des interactions entre particules, nous allons détailler l'un des modèles les plus utilisés : le modèle DLVO. C'est un modèle construit dans les années 40 par Deryaguin-Landau [53] et Verwey-Overbeck [54]. Ce modèle associe l'effet du potentiel attractif de van der Waals et des

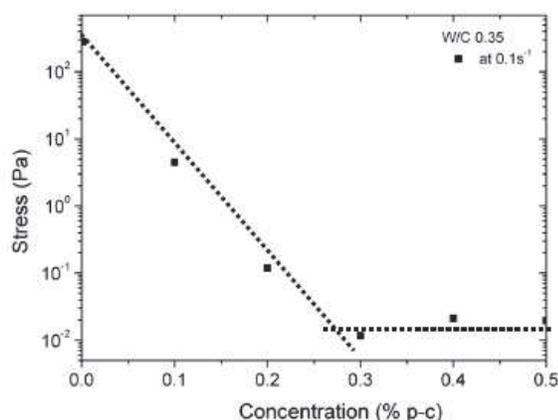


Figure 2.1: Evolution de la valeur de la contrainte seuil en fonction de la concentration en plastifiant pour une pate de ciment CEM I à E/C=0.35. Le polymère est un plastifiant commercial Sika. Le protocole correspondait à une phase mélange d'une minute à $500s^{-1}$, d'une phase de repos d'une minute puis de deux balayages de 0.1 à $500s^{-1}$ et de 500 à $0.1s^{-1}$ séparés d'une minute.

répulsions électrostatiques causées par la double-couche électronique de contreions.

Nous allons par la suite décrire les différentes contributions à ce modèle DLVO :

- **Les forces de Van der Waals:**

Les forces de van der Waals sont des forces électriques à longue distance, et qui dans le cas de sphères identiques sont toujours attractives. Le potentiel de van der Waals dépend évidemment de la distance R entre le centre des deux sphères que l'on considère (de rayon r) mais aussi des propriétés diélectriques des particules et de la matrice. La formule analytique du potentiel de van der Waals dépend du système étudié et en particulier de la géométrie du problème. Dans le cas de l'interaction entre deux sphères, le calcul mène à l'expression suivante :

$$U_{VDW}(R) = -\frac{A}{6} \left(\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right) \right) \quad (2.8)$$

Où A est la constante de Hamaker qui pour de la silice dans l'eau est de l'ordre de $A(SiO_2/H_2O) \approx 10^{-20} J$ [55]. Il est à noter que ces forces de van der Waals ne sont significatives (pour le processus d'agrégation) que dans le cas où la distance entre les deux surfaces ($r - 2R$) est inférieure à $100nm$. Dans le cas où $r \ll R$, c'est-à-dire dès que la fraction volumique est supérieure à quelques pourcents,

nous pouvons utiliser l'expression simplifiée suivante :

$$U_{VDW}^*(R) = -\frac{AR}{12(r-2R)} \quad (2.9)$$

Ainsi, sauf cas particulier (on peut limiter les interactions de van der Waals en jouant astucieusement sur l'indice optique de la matrice vis-à-vis de celui des particules), les interactions de van Der Waals sont toujours présentes et tendent à déstabiliser la suspension en menant à l'agrégation des particules.

• **Les forces électrostatiques :**

La théorie des forces électrostatiques pour une particule dans une solution est très semblable à celle de Debye-Hückel pour les solutions ioniques.

En solution aqueuse, il est probable que les particules en suspension possèdent une charge électrique de surface due à l'ionisation de certains groupes fonctionnels. Dans le cas de la silice dont le point isoélectrique est autour de $pH \approx 3$ selon la nature de la silice, en se plaçant à pH légèrement basique ≈ 9 nous allons retrouver des groupements SiO^- à la surface.

Le potentiel électrique dans la solution ψ qui en résulte obéit à une équation de Poisson :

$$\Delta\psi = -\frac{\rho_q}{\epsilon} = -\frac{\sum_i c_i z_i F}{\epsilon} \quad (2.10)$$

Où $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ est la constante diélectrique du milieu, c_i est la concentration de l'ion i de charge z_i et F est la constante de Faraday.

Supposons qu'une particule soit chargée négativement avec un potentiel de surface ψ_0 . Alors cette particule sera entourée d'un nuage constitué d'ions pour la plupart positifs et une couche d'ions négatifs peut s'adsorber à la surface : c'est la couche de Stern qui va modifier le potentiel de surface. Au delà de cette couche, il existe une couche diffuse (Gouy-Chapman) qui va faire diminuer la potentiel de façon exponentielle en fonction de la distance x :

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (2.11)$$

Le paramètre κ est homogène à l'inverse d'une longueur. On peut donc définir une longueur caractéristique λ_D appelée longueur de Debye-Hückel qui n'est autre

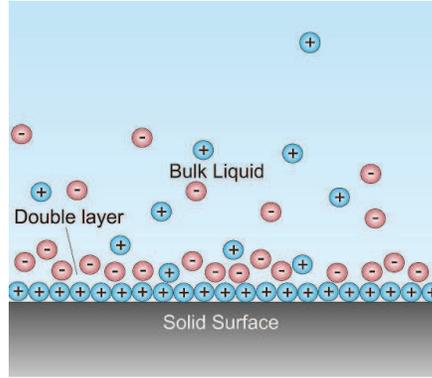


Figure 2.2: Schéma représentatif de la double couche électrique présente à la surface d'une particule chargée négativement

que l'épaisseur de la double couche (Figure 2.2) :

$$\lambda_D = \kappa^{-1} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon k_B T}{2N_A e^2 I}\right)} \quad (2.12)$$

Ici I désigne la force ionique du fluide dans lequel baignent les particules. La longueur de Debye apparaît comme le paramètre essentiel pour la théorie de l'agrégation : plus cette longueur sera grande et plus la portée des répulsions électrostatiques le sera également.

Il est possible de montrer que des sphères de même rayon plongées dans une solution de force ionique I vont subir un potentiel répulsif V_r égal à:

$$V_r = 2\pi\epsilon R \left(\frac{4k_B T \Gamma_0}{ze}\right)^2 \exp(-\kappa(r - 2R)) \text{ où} \quad (2.13)$$

$$\Gamma_0 = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Ainsi, la force associée à la double couche est répulsive et est d'autant plus élevée que le potentiel de surface est grand. En revanche, il est très facile de contrôler la portée des interactions électrostatiques en jouant sur la force ionique : plus celle-ci est élevée et plus l'écrantage sera important. Au regard de la définition même de la force ionique, ajouter des sels de valence élevée (2 par exemple) va faire diminuer très rapidement la portée de ces interactions répulsives. Ainsi il est possible de faire flocculer une suspension stable en ajoutant suffisamment d'ions pour écranter le plus possible les interactions répulsives entre particules.

- **Prise en compte de ces deux interactions, la théorie DLVO :** C'est la théorie la plus communément utilisée, on considère que le potentiel total est la somme des deux potentiels décrits précédemment, c'est-à-dire le potentiel de van der Waals V_{VDW} et le potentiel électrostatique V_R . En utilisant les expressions calculées dans les paragraphes ci-dessus [(2.9) et (2.14)] nous pouvons donner une expression du potentiel DLVO :

$$V_{DLVO} = V_{VDW} + V_R \quad (2.15)$$

$$V_{DLVO} = -\frac{A}{6} \left(\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right) \right) + 2\pi\epsilon R \left(\frac{4k_B T \Gamma_0}{ze} \right)^2 \exp(-\kappa(r - 2R)) \quad (2.16)$$

Les forces de Van Der Waals étant attractives alors que les forces électrostatiques sont répulsives, il n'existe pas de potentiel DLVO trivial. En effet l'importance relative de ces deux potentiels va déterminer la forme du potentiel total. Si le potentiel électrostatique est grand devant le potentiel de Van der Waals, il y a présence d'un maxima bien marqué dans l'évolution de potentiel en fonction de la surface (voir Figure 2.3). Mais plus la force ionique augmente et plus la barrière de potentiel à franchir sera faible, ce qui va entraîner la déstabilisation de la suspension qui peut conduire à une agrégation entre les différentes particules.

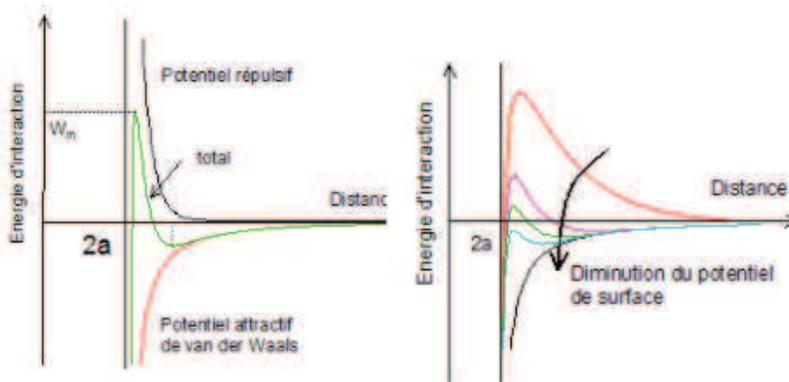


Figure 2.3: **Gauche:** Evolution du potentiel DLVO en fonction de la distance entre particules. **Droite** Evolution de potentiel DLVO en fonction de la diminution du potentiel de surface I . [56]

On distingue trois cas distincts : si la valeur de la barrière de potentiel est grande devant l'énergie thermique $k_B T$ alors la suspension est stable, en revanche si la barrière est petite devant $k_B T$ les particules vont s'agréger rapidement. En revanche, si la barrière est de l'ordre de grandeur de $k_B T$ nous sommes face à une suspension dans un état intermédiaire.

- **Les limites du modèle DLVO**

Le modèle DLVO est un modèle qui permet d'estimer la stabilité d'une suspension. Il faut néanmoins être conscient de ses limites. Par exemple, ce modèle ne prend pas en compte les forces de solvatation. Il suppose également que les distances entre les deux surfaces prises en compte soient suffisamment grandes pour que l'interpénétration des concentrations ioniques près des surfaces soit faible (par conséquent le traitement linéaire effectué est alors correct). Dans la suite, nous allons donc parler des forces et interactions qui peuvent s'ajouter à ce potentiel DLVO. Ces interactions ne doivent pas toujours être négligées comme nous l'avons vu dans l'exemple introductif de cette section avec les matériaux cimentaires.

- **Forces à faible portée :**

En plus des deux forces décrites précédemment qui s'exercent à longue portée, il faut ajouter les forces à très faible portée comme les forces de répulsions entre les nuages électroniques des atomes (pour des distances interparticulaires de l'ordre de 2Å) ou encore les interactions induites par des polymères adsorbés à la surface des particules (pour des distances de l'ordre du nm). Dans le cas de polymères adsorbés à la surface des particules, il peut y avoir des effets différents selon les polymères utilisés. En effet, il existe :

- des polymères dont le but est de créer des répulsions stériques (donc typiquement des polymères possédants un grand nombre de monomères).
- des polymères chargés (surfactants par exemple) qui peuvent écranter une partie des répulsions électrostatiques (et donc diminuer le caractère répulsif des interactions électrostatiques)
- mais également des polymères qui peuvent relier des particules entre elles (des polyélectrolytes amphiphiles et cationiques par exemple) par des effets de pontage ce qui va mener à une floculation faible du système.

L'utilisation de ces différentstypes de polymères est cruciale dans l'industrie mais ne fera pas l'objet d'une étude dans cette thèse.

• **Déplétion :**

Nous avons déjà détaillé le cas de polymères qui s'adsorbent à la surface des particules, mais nous pouvons également modifier les interactions en utilisant des polymères qui ne s'adsorbent pas à leur surface. Cela va entraîner un phénomène de déplétion qui peut conduire à une floculation du système. L'ordre de grandeur de la portée de l'interaction est celle du rayon de gyration du polymère et le potentiel est modulable par la concentration en polymère. Ce potentiel découvert par Asakura et Oosawa [57] résulte de la pression osmotique qui s'exerce entre les régions où le polymère se trouve en solution et les régions où le polymère y est exclu (volume exclu entre les particules). Dans nos systèmes nous n'utiliserons pas le potentiel de déplétion.

Estimation du potentiel pour des particules de SiO_2 dans l'eau

Dans ce paragraphe nous allons essayer d'estimer la valeur du potentiel d'interaction de nos particules de silice de rayon $a = 250nm$. Nous allons reprendre l'équation (2.16), en apportant quelques précisions supplémentaires. Nous allons également simplifier (i) le terme V_R en nous plaçant dans la limite où la valeur du potentiel de surface n'est pas trop grande, et (ii) le terme de van der Waals en nous plaçant dans la limite où la distance entre les particules est faible devant le rayon de ces particules (équation 2.9). On peut alors réécrire l'équation (2.16) de façon suivante :

$$V_{DLVO}(h) = -\frac{AR}{12(h)} + 2\pi\epsilon R\phi_0^2 \exp(-\kappa(h)) \quad (2.17)$$

Nous avons déjà donné un ordre de grandeur pour $A \approx 10^{-20}$, pour trouver l'ordre de grandeur du potentiel de surface nous nous référons au travail de Behrens et Grier [58] qui donne un ordre de grandeur pour la densité de charge d'une particule de silice dans l'eau de l'ordre de $\sigma^s \approx 0.5 \text{ mC.m}^{-2}$. Il est alors possible d'estimer le potentiel en calculant ϕ_0 à partir de la formule suivante :

$$\phi_0 = \frac{\sigma^s(\pi a^2)}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 a} = \frac{\sigma^s a}{4\epsilon_r \epsilon_0} \approx 50mV \quad (2.18)$$

Cette expression nous permet de calculer la longueur de Debye dans le cas où nous considérons de l'eau à $pH \approx 8$ et une seconde où nous ajoutons 0.1M de solution de $CaCl_2$. Nous déterminons :

- $\lambda_D^1 \approx 425 \text{ nm}$
- $\lambda_D^2 \approx 0.54 \text{ nm}$

Nous pouvons alors tracer les potentiels estimés pour les deux forces ioniques et les résultats sont visibles sur la Figure 2.4. Pour des billes dispersées dans l'eau (λ_D^1), nous observons que la barrière de potentiel est importante, donc la suspension de particules de silice sera stable. En revanche dans le cas où les répulsions sont écrantées en ajoutant des sels (λ_D^2), la valeur de la barrière diminue et il y a présence d'un minimum de potentiel proche de la surface des particules ($d_{min} \approx 5nm$). Ce minimum agit comme un puits de potentiel dans lequel les particules peuvent être piégées ou non selon la profondeur de celui-ci, ce qui peut entraîner de la floculation. La faible profondeur du puits ($15kT$) dans cet exemple, laisse penser que le moindre apport d'énergie pourrait recasser les agglomérats formés, puisqu'alors la barrière de ce puits de potentiel pourrait être franchie.

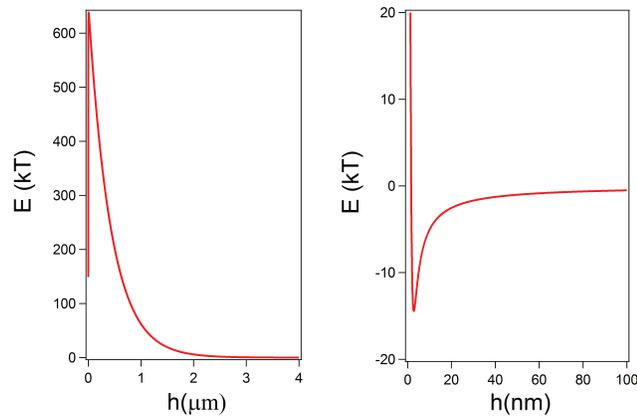


Figure 2.4: Estimation du potentiel DLVO pour deux forces ioniques, l'une correspondant à la dispersion de silice dans de l'eau à pH 8 (gauche) et l'autre à l'ajout de 0.1M de $CaCl^2$ (droite). A noter les échelles différentes utilisées pour ces deux graphiques pour la décroissance du potentiel. Dans le cas 1 les répulsions se font sentir jusqu'à l'échelle du μm alors que dans le cas 2 la position du minima est de l'ordre de 5 nm.

Il faut tout de même noter que les valeurs numériques sont très sensibles dans le modèle DLVO qui reste néanmoins un bon outil pour estimer les potentiels d'interaction. Dans la Figure 2.5, nous avons quantifié l'impact d'une erreur de 10% sur la constante de Hamaker et de 20% sur la valeur du potentiel de surface. Il peut être observé que ces modifications changent sensiblement les valeurs de la profondeur du puits de potentiel ainsi que de la position du minimum.

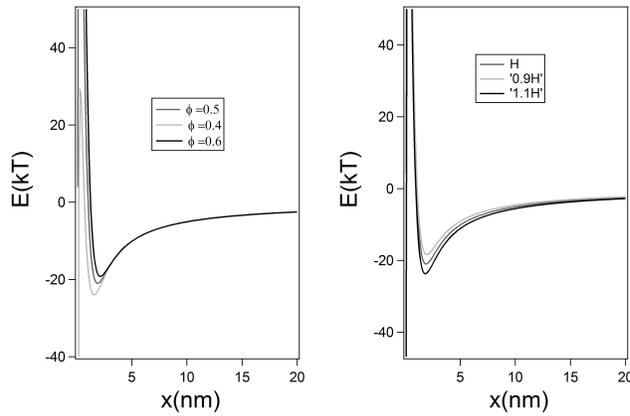


Figure 2.5: Impact d’une erreur d’estimation de 10% de la constante d’Hamaker (gauche) et d’une erreur de 20% sur le potentiel de surface des particules (droite). Ces estimations ont été faites en se basant sur la situation de base de la partie droite de la Figure 2.4 et en zoomant au niveau du minimum.

2.1.2 Thixotropie

La thixotropie peut être définie comme la décroissance continue de la viscosité avec le temps lorsqu’un écoulement est imposé à un échantillon à l’origine au repos et la ré-augmentation de la viscosité avec le temps une fois que l’écoulement est interrompu (Mewis et Wagner [12]). Nous allons dans cette partie nous inspirer du travail de review réalisé par Mewis et Wagner sur le sujet.

Dans la vie courante de nombreux matériaux sont thixotropes et ont fait l’objet d’études, nous pouvons citer par exemple la boue, les suspensions d’argiles, les pâtes de ciment, les peintures, les produits agroalimentaires etc..

La thixotropie est donc un phénomène basé sur la microstructure de la suspension mais qui dépend également grandement de l’histoire de celle-ci. Elle a pour origine les interactions faibles entre particules qui vont former des floes (un ensemble de particules) au repos, ces floes peuvent se casser en floes plus petits sous l’effet d’un cisaillement important. Si la restructuration de la suspension associée à ces mécanismes de formations/déformations de floes lorsque la contrainte ou le taux de cisaillement imposé change n’est pas instantanée, mais nécessite un certain temps, alors on parle de matériau thixotrope. Il est possible de suivre l’évolution des propriétés mécaniques d’un tel matériau au cours du temps.

Il existe plusieurs manifestations classiques de la thixotropie :

- L'hystérésis des courbes d'écoulement :
Cette technique introduite par Green et Weltmann ([59]) consiste à comparer les courbes d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ lorsque le balayage se fait des taux de cisaillement faibles vers les taux de cisaillement élevés, puis de refaire instantanément le balayage dans le sens inverse. Les matériaux thixotropes vont être caractérisés par une hystérésis entre les deux manières de faire la mesure. En effet, le système n'a pas le temps d'atteindre l'équilibre entre chaque pas de taux de cisaillement et donc selon la sollicitation précédente la mesure ne sera pas identique. Un exemple de courbe d'hystérésis est donné sur la gauche de la Figure 2.6.
- La réponse non-instantanée à un changement brutal de contrainte ou de taux de cisaillement : l'échantillon est soumis à une contrainte σ^i par exemple pendant un certain temps Δt puis la valeur de la contrainte est changée pour une contrainte σ^f . Si l'échantillon est thixotrope, alors la réponse à cette sollicitation sera complexe (voir sur la partie droite de la Figure 2.6). Ces mesures sont très utiles pour tester des matériaux puisqu'à la fois la sollicitation et le temps varient au cours de l'expérience.
- Expérience de creep : L'échantillon est laissé au repos pendant un temps t_{rest} puis il est subitement mis sous écoulement en imposant une contrainte ou un taux de cisaillement non nul. Là encore la réponse d'un matériau thixotrope sera différente d'un matériau non thixotrope.
- Les modules dynamiques : Il est également possible de regarder la thixotropie sous oscillation en mesurant les modules G' (élastique) et G'' (de perte). Ces mesures peuvent être réalisées dans le domaine linéaire ou en dehors du domaine linéaire en effectuant des mesures de LAOS (large oscillation oscillatory shear). Il est possible d'utiliser la dépendance des modules avec la fréquence pour étudier le début de la gélification.

En conclusion la thixotropie est la conséquence d'une microstructure qui peut être altérée de façon réversible par une sollicitation mécanique et dont les conséquences sont suffisamment importantes pour être mesurées via une modification de la viscosité. La thixotropie est donc gouvernée par des changements structuraux induits par l'écoulement imposé qui peuvent être complexes (cf review Vermant Solomon [60]). Les floes qui se développent au repos (ainsi qu'une partie sous écoulement) peuvent être considérés comme fractals sur une certaine longueur caractéristique (Russel [61]). En augmentant le taux de cisaillement, la taille moyenne des floes diminue à cause des forces hydrodynamiques qui ont tendance à les casser. Plusieurs auteurs comme Dullaert et Mewis [62] ont par contre montré que les cisaillements pouvaient également

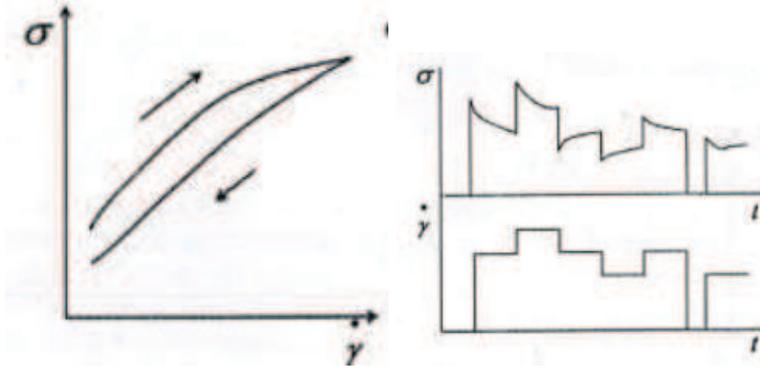


Figure 2.6: Manifestation de la thixotropie **Gauche:** via une hystérésis **Droite:** de part une réponse complexe à un échelon de contrainte ou de taux de cisaillement. D'après [12]

induire une floculation.

Enfin il existe plusieurs modèles censés décrire et modéliser la thixotropie des suspensions. La plupart de ces modèles sont très proches et se basent sur l'utilisation d'un paramètre λ qui représente le degré instantané de structure. En général, il prend une valeur comprise entre 0 et 1 où 0 caractérise l'absence de structure tandis que 1 représente une structuration complète du matériau. Dans la suite du paragraphe nous allons détailler l'un de ces modèles qui est celui proposé par Dullaert et Mewis [62] :

Les indices p et m représentent respectivement la contribution des particules et du milieu dans lequel elles baignent. Le modèle est unidimensionnel et les contributions élastique et visqueuse sont séparées :

$$\sigma(\lambda, \dot{\gamma}) = \sigma_p^{el}(\lambda, \dot{\gamma}) + \sigma_p^{vis}(\lambda, \dot{\gamma}) + \sigma_m(\dot{\gamma}) \quad (2.19)$$

$$= G(\lambda)\gamma_e(\lambda, \dot{\gamma}) + (\eta_{st}(\lambda)\dot{\gamma} + (\eta_\infty - \eta_m)\dot{\gamma}) + \eta_m\dot{\gamma} \quad (2.20)$$

Ici il est supposé que la contribution élastique peut se modéliser par une loi de Hooke, et que la contribution hydrodynamique peut être séparée en deux termes dont l'un représente la différence de viscosité entre la matrice (η_m) et le réseau totalement détruit (η_∞) et l'autre représente l'augmentation de la viscosité induite par la microstructure qui se forme ($\eta_{st}(\lambda)$). Un autre hypothèse est que les deux fonctions dépendantes de λ , $G(\lambda)$ et $\eta_{st}(\lambda)$ varient de façon proportionnelle avec λ . Finalement, l'équation (2.20) se réécrit en la relation suivante :

$$\sigma(\lambda, \dot{\gamma}) = \lambda G_0 \gamma_e(\lambda, \dot{\gamma}) + \lambda \eta_{st,0} \dot{\gamma} + \eta_\infty \dot{\gamma} \quad (2.21)$$

Cette équation générale est soumise à plusieurs contraintes que nous allons résumer ci-dessous :

- Quand le taux de cisaillement tend vers zéro alors la contrainte en régime permanent s'apparente à une contrainte seuil.

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \sigma_{ss}(\dot{\gamma}) = \sigma_{y,0} = G_0 \gamma_c \quad (2.22)$$

- La déformation élastique γ_e est décrite par une équation différentielle qui permet aux agrégats de relaxer lorsque la contrainte hydrodynamique diminue et les forcent à s'étirer lorsque cette même contrainte augmente.

$$\frac{d\gamma_e}{dt} = \left(\frac{k_4}{t}\right)^\beta (\sigma(\lambda, \dot{\gamma})\gamma_c - \sigma_{ss}\gamma_e) \quad (2.23)$$

- Enfin il existe également une équation différentielle pour λ

$$\frac{d\lambda}{dt} = \left(\frac{1}{t}\right)^\beta (-k_1\dot{\gamma}\lambda + k_2\dot{\gamma}^0.5(1-\lambda) + k_3(1-\lambda)) \quad (2.24)$$

En résumé le modèle consiste en ces 4 dernières équations ce qui représente énormément de paramètres (8 au total), ce qui est courant avec les modèles pour la thixotropie. L'équation (2.24) est intéressante puisqu'elle détaille les 3 termes qui peuvent jouer sur la microstructure : (i) la rupture sous écoulement (k_1), (ii) l'agrégation induite par l'écoulement (k_2) et (iii) la reconstruction induite par le mouvement brownien (k_3).

Ce modèle a été testé avec succès dans le cas d'expérience de reconstruction ou de destruction d'une suspension de noir de carbone à $\phi = 3.23\%$. Ces résultats sont présentés dans la Figure 2.7.

En conclusion il existe des modèles semi-empiriques de thixotropie 'pour rhéologues' qui peuvent donner une idée de l'évolution des propriétés rhéologiques avec le temps. Néanmoins ce sont des modèles dont la principale faiblesse réside dans le nombre important de paramètres ajustables.

2.1.3 La compétition entre agglomération et rupture des agrégats

Nous avons vu dans la partie précédente qu'il était possible de construire des modèles complexes pour étudier le phénomène de thixotropie du point de vue du rhéologue. Il existe d'autres modèles qui approchent le problème en cherchant une équation maîtresse pour décrire la floculation. C'est le cas du modèle proposé par Zaccone et al [63]. Les auteurs proposent une équation pour modéliser l'évolution temporelle du nombre

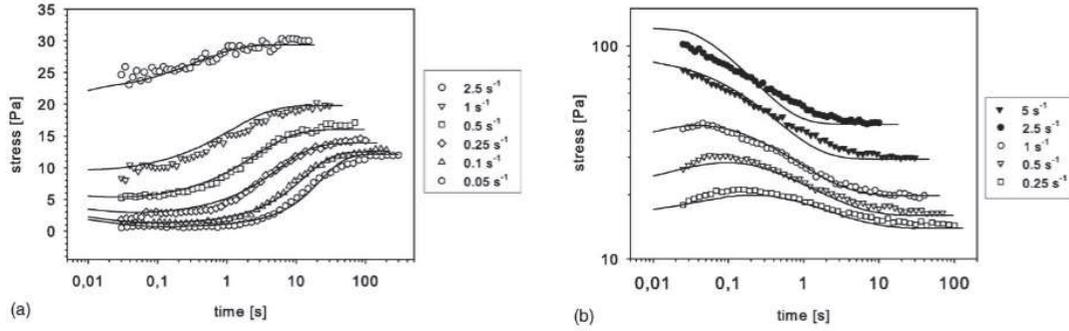


Figure 2.7: **Gauche** Courbes de contrainte en fonction du temps lors de la reconstruction de réseau après un pré-cisaillement à $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ à différents taux de cisaillement. **Droite** Courbes de contrainte en fonction du temps lors de la destruction de réseau après un pré-cisaillement à $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ à différents taux de cisaillement. Les symboles représentent les points expérimentaux tandis que les lignes sont les représentations du modèle. D'après [62]

d'agrégats N_k qui comptent k particules. Pour cela nous commençons par dénombrer les différentes contributions qui à chaque pas de temps vont modifier la valeur de N_k :

- Un agrégat de taille k peut être formé à partir de deux agrégats plus petits de taille i et j tel que $i + j = k$. On associe à ce processus un taux d'agrégation $K_{i,j}^+$.
- Un agrégat de taille k peut être cassé en deux agrégats plus petits de taille i et j tel que $i + j = k$. On associe à ce processus de rupture d'agrégats un coefficient K_K^- .
- Un agrégat de taille k peut être obtenu à partir d'un agrégat plus gros de taille $k + i$ qui s'est cassé en deux agrégats de taille k et i . On peut y associer un coefficient d'agrégation $K_{i,k}^-$.
- Enfin un agrégat plus gros peut être créé à partir d'un agrégat de taille k et un autre agrégat de taille quelconque ($k + i$ avec $i > 0$). On peut y associer un coefficient d'agrégation $K_{i,k}^+$.

CHAPITRE 2. THIXOTROPIE SOUS ÉCOULEMENT

Ainsi le bilan de ces quatre contributions donne naissance à l'équation maîtresse suivante qui nous donne l'évolution de la population d'agrégats de taille k dans le temps :

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{i+j=k} K_{i,j}^+ N_i N_j - N_k \sum_{i=1}^{\infty} K_{i,k}^+ N_i - K_k^- N_k + \sum_{i=k+1}^{\infty} K_{i,k}^- N_i \quad (2.25)$$

$$= \frac{1}{2} K_{eff} \sum_{i,j=1}^{i+j=k} N_i N_j - K_{eff} N_k \sum_{i=1}^{\infty} N_i \quad (2.26)$$

Cet exemple montre qu'il est possible de modéliser de façon simple la compétition entre les phénomènes d'agrégation et de rupture. Il est également envisageable de modifier ce modèle pour prendre en compte l'effet du cisaillement qui comme nous l'avons vu précédemment est responsable de la rupture d'agrégats à cause des interactions hydrodynamiques, mais qu'il peut également être un moteur pour l'agrégation.

Il existe quelques exemples dans la bibliographie rapportant la compétition entre agrégation et cisaillement. Par exemple Selomulya et al [64] ont étudié l'évolution de la taille des agglomérats en fonction du temps sous cisaillement dans une cellule de Couette à l'aide d'un analyseur de taille de particules. Le système était composé de particules de polystyrène-latex de tailles variables (60-810 nm) à faible fraction volumique ($\phi = 3.10^{-5}$). La suspension est d'abord homogénéisée à la canne à ultrason, puis déstabiliser avec un ajout de sel de magnesium. La préparation est enfin chargée dans le rhéomètre pour être cisailée. L'évolution de la taille moyenne des agrégats est donnée dans la Figure 2.8. On observe que pour les particules les plus petites et à cisaillement faible, la taille moyenne des particules passe par un maximum pour ensuite atteindre une valeur d'équilibre.

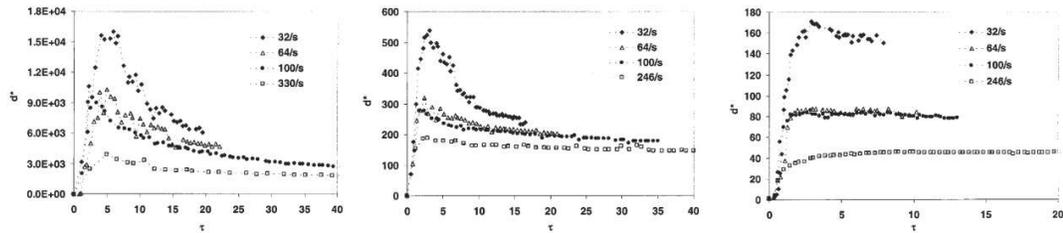


Figure 2.8: Evolution de la taille moyenne des agrégats en fonction du temps et du taux de cisaillement pour différentes tailles de particules: 60, 380 et 810 nm de gauche à droite. D'après [64].

En conclusion il existe des modèles ainsi que des manifestations expérimentales de la compétition entre agglomération et rupture sous écoulement.

2.1.4 Mesures rhéologiques en oscillation

Les mesures expérimentales sur notre système de particules de silice ont été faites en oscillation, c'est à dire en imposant une déformation sinusoïdale et en enregistrant la réponse sous forme de contrainte. Il existe deux cas limites, le cas où la contrainte σ est en phase avec la déformation γ on parle alors d'un comportement purement solide/élastique et le cas où σ est en phase avec le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (donc en opposition de phase avec γ) on parle alors de comportement purement visqueux/fluide. Dans le cas d'un fluide complexe, la réponse est généralement la combinaison linéaire d'une réponse en phase et en opposition de phase avec la déformation.

Si nous imposons une déformation sinusoïdale $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$, alors la contrainte mesurée sera de la forme :

$$\sigma(t) = \gamma(G'(\omega t) \sin(\omega t) + G''(\omega t) \cos(\omega t)) \quad (2.27)$$

Le coefficient $G'(\omega t)$, en phase avec la déformation, est appelé module élastique tandis que le terme $G''(\omega t)$, en phase avec le taux de cisaillement, est appelé module de perte. Le ratio de ces deux coefficients G''/G' permet d'estimer si le matériau est plutôt liquide ou solide en le comparant à 1.

Il existe deux régimes principaux pour les fluides complexes, un régime dit linéaire (typiquement pour des déformations $\gamma_0 \ll 1$) pour lequel la déformation n'est pas suffisante pour perturber le système et un régime non-linéaire pour lequel la déformation est suffisamment grande pour induire des modifications sur le système étudié. Un exemple est montré ci dessous avec des particules sphériques de PMMA (130 nm) dans du cis-decalin (Pham et al [65]) où l'on voit un régime linéaire jusqu'à environ 2%, qui correspond au plateau de G' .

2.1.5 Rhéologie de suspensions attractives

Les suspensions attractives ont fait l'objet de nombreuses études à la fois expérimentales et théoriques. Dans ce paragraphe nous allons résumer une partie des résultats importants issus de la littérature. Nous distinguerons le cas où la barrière de potentiel est faible ou grande devant $k_B T$.

Faiblement attractives

La modification du potentiel d'interaction pour des gels faiblement attractifs va entraîner une modification des propriétés rhéologiques de la suspension. Woutersen et

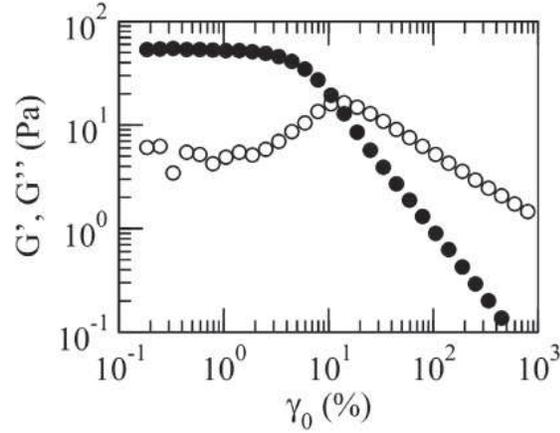


Figure 2.9: Module élastique G' et de perte G'' en fonction de l'amplitude pour des particules de PMMA ([65])

de Kruif [66] ont montré avec une dispersion thermoréversible qu'un changement de température (et donc du potentiel) va conduire à une diminution de la viscosité. Cet effet est de plus en plus important au fur et à mesure que la concentration ϕ en particule augmente. De plus, plus la température est faible et plus le caractère rhéofluidifiant de la suspension est marqué. Les auteurs proposent une formule qui met en lumière l'effet du potentiel sur la viscosité au travers du paramètre τ_B (le paramètre de Baxter) :

$$\eta_{r,0} = 1 + 2.5\phi + \left(6.2 + \frac{2.1}{\tau_B}\right) \phi^2 \quad (2.28)$$

Cette expression montre bien que l'impact du potentiel d'interaction est surtout visible pour les fractions volumiques ϕ élevées puisque le terme comportant le paramètre de Baxter (qui représente les interactions) est fonction de ϕ^2 .

Buscall et al [67] ont étudié des dispersions de particules d'acrylate dans du White Spirit! Le potentiel d'interaction y est contrôlé par la déplétion engendrée par des polymères non-adsorbés. Les auteurs ont montré une dépendance exponentielle entre la viscosité plateau $\eta_{r,0}$ et la profondeur du puits de potentiel attractif $-U_{min}$:

$$\eta_{r,0} \propto \exp\left(-\frac{\alpha U_{min}}{k_B T}\right) \quad (2.29)$$

Cette augmentation de la viscosité plateau lorsque le potentiel d'interaction augmente est causée par des temps de relaxation qui augmentent également lorsque le potentiel

augmente :

$$\tau \approx \frac{a^2}{D_0} \exp\left(-\frac{\alpha U_{min}}{k_B T}\right) \quad (2.30)$$

Fortement attractives

Un gel est considéré comme fortement attractif si une fois que deux particules sont au contact la rupture de ce contact due à l'agitation thermique est peu probable (en pratique $-U_{min} > 20k_B T$). Dans ce cas là, la plupart des travaux prennent la contrainte seuil à la place de la viscosité plateau en temps que paramètre pertinent pour l'étude de ces suspensions. Il a été montré [68] que le module du gel à haute fréquence G_∞ dépend de ϕ de manière approchée par la relation suivante :

$$G_\infty \propto \phi^\nu \quad (2.31)$$

Où ν est un exposant dont la valeur est généralement comprise entre 4 et 5.

Dans notre cas nous serons plutôt dans le régime faiblement attractif donc nous n'irons pas plus loin dans la description de ce types de gels, et la plupart des études portent sur la contrainte seuil ce qui ne va pas non plus nous intéresser dans ce travail.

2.1.6 Conclusion

Nous avons voulu étudier la façon dont la structure d'un gel faiblement attractif évolue dans le temps lorsqu'il est soumis à un cisaillement :

- suffisamment faible pour permettre sa reconstruction lorsqu'il a été préalablement cisailé très fortement
- mais également suffisamment élevé pour pouvoir casser certaines liaisons entre les particules qui constituent le gel.

En choisissant convenablement l'amplitude des oscillations ainsi que le potentiel entre particules, nous espérons trouver un régime pour lequel la compétition entre rupture et aggrégation sera observable mécaniquement.

2.2 Système modèle et protocoles expérimentaux

Pour étudier le phénomène de thixotropie sous écoulement, nous avons dispersé des particules de silice colloïdales de rayon $a = 250nm$ dans de l'eau distillée dont le pH a été ajusté à 8-8,5 pour favoriser la stabilité de la suspension. Ces particules de silice sont vendues sous forme de poudre (AngstromSphere 0.50um Silica Microspheres, Fiber

CHAPITRE 2. THIXOTROPIE SOUS ÉCOULEMENT

Optic Center). Elles ont été redispersées en suivant le protocole suivant : (i) l'eau est ajoutée à la poudre de silice de façon à obtenir la fraction volumique souhaitée (ii) un premier mélange manuel est effectué à la spatule pour disperser au mieux les grumeaux macroscopiques (iii) une canne à ultrason est utilisée pour disperser complètement les particules dans l'eau en effectuant 5 séries de 30 secondes espacées de 30 secondes pour éviter l'évaporation causée par la surchauffe lors de l'utilisation de la canne.

Nous préparons alors une solution mère de fraction volumique $\phi_i = 50\%$ qui sera utilisée ensuite pour toutes les expériences réalisées la même journée. Ensuite une partie de cette solution est prélevée à la micropipette et nous ajoutons une certaine quantité d'eau ainsi que de solution de Chlorure de Calcium ($CaCl_2$) à 1M pour ajuster à la fois la fraction volumique et la salinité. Le volume total de l'échantillon est alors de $2mL$, ce dernier est agité à la spatule pendant 30s pour homogénéiser le tout, puis une partie du gel obtenu est chargée dans le rhéomètre.

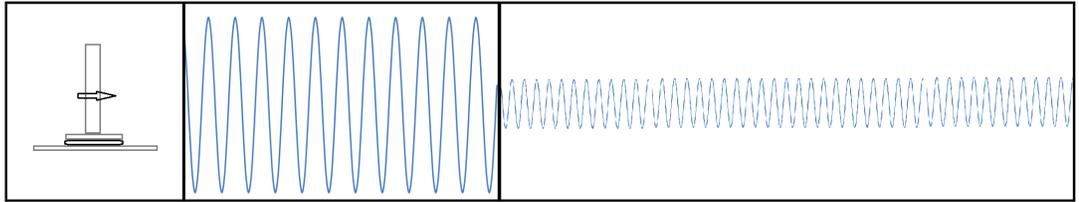


Figure 2.10: Protocole expérimental: (1) Pré-cisaillement à $10s^{-1}$ (2) grandes oscillations à 1Hz et 300% (3) petites oscillations à 5Hz

Pour toutes nos expériences, nous avons utilisé un rhéomètre Anton Paar 301 en géométrie plan/plan de diamètre $25mm$. La géométrie est recouverte d'un papier de verre fin pour éviter tout problème de glissement aux parois. Nous imposons tout d'abord à l'échantillon un pré-cisaillement à $\dot{\gamma} = 10s^{-1}$ pendant 10 secondes, puis de très larges amplitudes à la fréquence $f = 1Hz$ et à amplitude $\gamma = 300\%$ pendant 60 secondes. Ce premier protocole restera inchangé pour toutes nos mesures : nous pensons ainsi que l'histoire qu'aura subie l'échantillon sera la même en arrivant à ce point ce qui augmentera la répétabilité de nos mesures qui est le point noir de toutes les mesures rhéologiques sur les gels. Les oscillations larges sont supposées suffisamment importantes pour que le gel se trouve dans un état totalement destructuré après ce protocole. Une fois cette préparation terminée, le gel est soumis à des oscillations d'amplitudes beaucoup plus faibles ($\gamma = 0.02\%$ jusqu'à $\gamma = 20\%$) à une fréquence de 5Hz. Le fait que l'amplitude de ces oscillations soit plus faible va permettre à la

structure de ce gel attractif de se reconstituer pour former une nouvelle microstructure que nous supposons dépendante de l'amplitude de l'oscillation. Le schéma associé à la situation avant les faibles oscillations et après est donné sur la Figure 2.11.

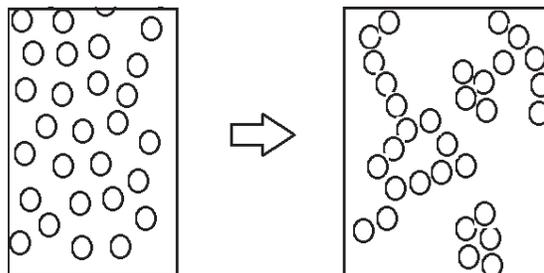


Figure 2.11: Schéma de la situation supposée à la fin de la partie (2) du protocole décrit dans la Figure 2.10 à gauche jusqu'à la situation au cours de la partie (3) à droite lors de la reconstruction du réseau

La fréquence élevée des oscillations permet d'avoir une fréquence d'échantillonnage élevée pour nos mesures des modules élastiques G' et de pertes G'' et ainsi prendre des points rapprochés dans le temps tout en nous assurant un moyennage temporel correct (un point tous les 2 secondes, c'est-à-dire une moyenne sur 10 périodes).

Le protocole expérimental est résumé de façon schématique sur la Figure 2.10. Il s'est avéré en pratique que de relancer une expérience sur le même échantillon ne donnait pas de résultat parfaitement répétable. Nous avons donc pris le parti de recommencer les mesures avec de nouveaux échantillons à chaque fois avec le protocole décrit dans la Figure 2.10. Cette technique nous a permis d'obtenir des résultats plus répétables qu'en effectuant la mesure plusieurs fois avec le même échantillon.

2.3 Evidence d'un maximum du module élastique lors de la reconstruction

La première observation que nous avons faite lors de nos expériences de rhéologie est l'évolution non triviale du module élastique G' de la suspension lors de la transition entre les oscillations larges, où nous supposons qu'il n'y a pas de microstructure (c'est-à-dire que toutes les particules sont isolées), et les oscillations plus faibles qui vont permettre de reconstruire le réseau à partir de ces particules isolées. En effet, comme nous pouvons l'observer sur la Figure (2.12), le module de perte G'' augmente

rapidement dans le temps avant d'atteindre un plateau, tandis que le module élastique G' augmente rapidement jusqu'à un maximum puis diminue jusqu'à atteindre ensuite un plateau.

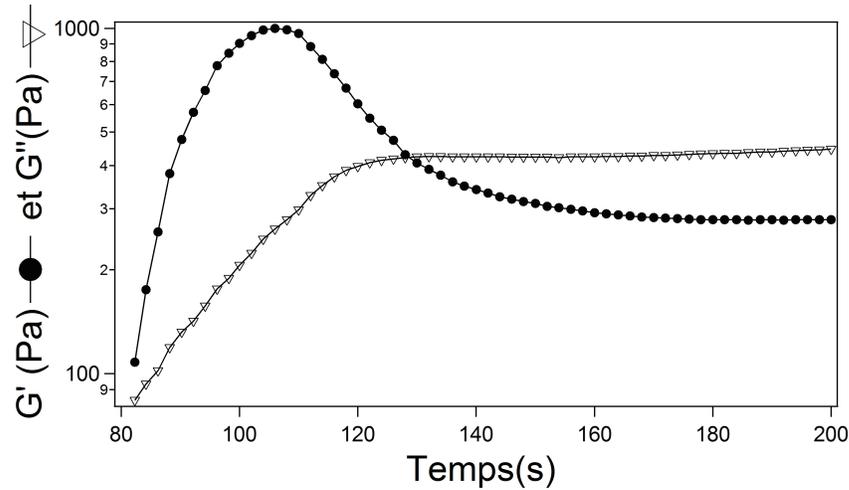


Figure 2.12: Evolution du module élastique G' et du module de perte G'' en fonction du temps d'une suspension de silice à 40% subissant une reconstruction sous oscillation à 2% d'amplitude. Le temps initial du graphique à 80s correspond au début du régime des faibles oscillations qui succèdent à 80 secondes de pré-cisaillement et de larges oscillations.

Nous avons éliminer la possibilité d'un artéfact du rhéomètre en effectuant la mesure sur deux rhéomètres différents et éliminer la possibilité d'un effet inertiel expérimentalement en effectuant les mêmes mesures avec un échantillon de viscosité similaire (huile silicone). Bien que l'inertie puisse jouer un rôle dans le cas général, le temps d'apparition du maximum de l'ordre de 20s est très supérieur à l'ordre de grandeur d'une période d'oscillation (0.2 s), on peut donc supposer que l'inertie ne joue plus de rôle sur cette échelle de temps.

L'observation la plus intéressante à propos de cette mesure est l'évolution non-monotone du module élastique avec le temps, un phénomène qui à notre connaissance n'a pas été décrit dans la bibliographie. Un autre point remarquable est le fait que juste après la transition le gel est élastique $G' > G''$ puis au fur et à mesure de l'équilibre entre rupture et aggrégation, la valeur des modules s'équilibre et le gel apparaît mécaniquement comme visqueux $G'' > G'$. Pour étudier ce maximum du module élastique G' lors de la reconstruction, nous avons défini trois grandeurs physico-chimiques qui décrivent totalement nos observations :

- τ^m le temps nécessaire pour atteindre le maximum
- G'_m la valeur du module élastique au maximum
- G'_p la valeur du module élastique au plateau

Il faut également regarder attentivement les ordres de grandeurs mises en jeu lors du phénomène montré dans la Figure 2.12. Le temps caractéristique τ^m , dans cet exemple, est de l'ordre de 20s ce qui représente une centaine de périodes d'oscillation environ, donc nous pouvons supposer que nous ne sommes pas perturbés par le temps nécessaire au rhéomètre pour ajuster l'amplitude des oscillations. Il y a également un facteur 3 environ entre G'_m et G'_p , ce qui montre le fait que la chute du module élastique est loin d'être négligeable entre la situation au maximum et au plateau ce qui laisse supposer des microstructures très différentes entre ces deux états du système.

L'évolution non-monotone du module élastique observée lors de nos expériences est donc un phénomène reproductible pour différentes conditions expérimentales, significatif et due à la nature attractive de notre suspension.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution du module élastique et du module de perte en fonction de l'amplitude des oscillations lorsque la suspension est au repos. Nous pré-cisillons la suspension à $\dot{\gamma} = 10s^{-1}$ puis nous la laissons récupérer pendant 2 minutes, le temps que le réseau soit totalement reconstruit d'après nos observations. Nous soumettons alors la suspension à un balayage à amplitude croissante de $\gamma = 0,01\%$ à $\gamma = 100\%$. Les résultats pour une suspension à $\phi = 40\%$ en fraction volumique et à concentration en sel de $0.15mol.L^{-1}$ sont donnés dans la Figure 2.13. Il est possible d'observer un régime linéaire jusqu'à une amplitude critique $\gamma^*=0.2\%$ tandis que le crossover entre le moment où le module élastique domine et le domaine pour lequel le module de perte l'emporte est de l'ordre de $\tilde{\gamma} \approx 1\%$. Notre gel est donc assez faible puisque de faibles amplitudes suffisent à le faire passer dans le régime fluide : nous pouvons considérer sa structure comme lâche au repos.

L'amplitude testée est de l'ordre du % dans le phénomène décrit par la Figure 2.12 ce qui est une amplitude grande devant γ^c , c'est-à-dire une amplitude qui n'est plus dans le domaine linéaire (Figure 2.13), et de l'ordre de grandeur de $\tilde{\gamma}$: nous ne pouvons pas considérer la suspension comme purement liquide ou solide dans ce cas précis. Comme nous sommes en dehors du régime linéaire, nous devons nous assurer que bien que la sollicitation (ici l'amplitude) soit sinusoïdale la réponse (ici la contrainte) le soit également pour que les valeurs des modules données par le rhéomètre soient les

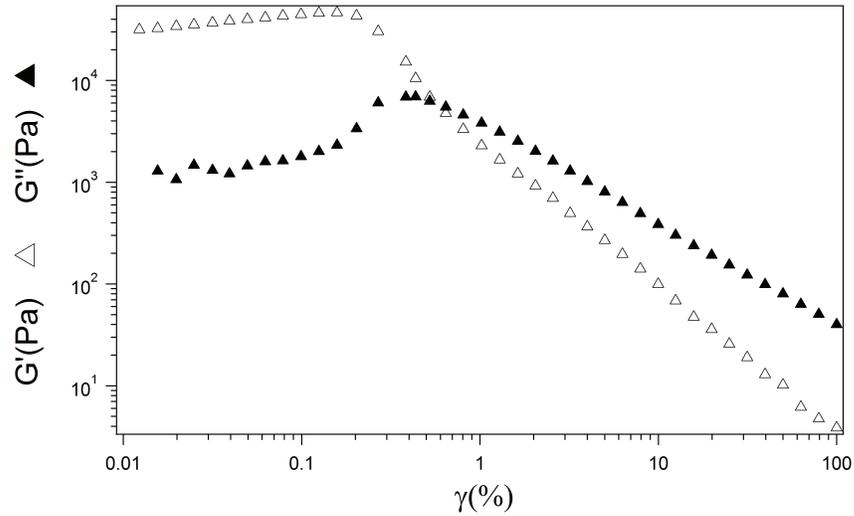


Figure 2.13: Balayage en amplitude à $f = 5Hz$ pour une suspension de silice à $\phi = 40\%$ et floculée avec $0.15M$ de $CaCl_2$.

plus représentatives possibles du système. Pour cela nous avons pu disposer lors d'une journée d'un rhéomètre Anton Paar 501 qui permet d'effectuer des mesures en LAOS (Large Amplitude Oscillatory Shear). Ce type de mesure permet d'enregistrer en temps réel la réponse du système à une sollicitation. A partir de ce signal brut, il est possible à l'aide d'une transformée de Fourier d'avoir accès aux différentes harmoniques du signal.

Le résultat d'une expérience de LAOS est visible sur la Figure 2.14. La fraction volumique testée est de $\phi = 40\%$ et la concentration en $CaCl_2$ est de $0.15mol.L^{-1}$. Nous pouvons observer que la première harmonique est 10 fois plus importante que la troisième tandis que les 3 harmoniques impaires suivantes sont totalement négligeables. Il est remarquable qu'à la fois la première et la troisième harmonique présentent un maximum, alors que ce maximum disparaît pour les harmoniques supérieures. Nous avons également vérifié que si nous recalculions les valeurs de G' et de G'' à partir de la première harmonique seulement, cela nous donnait des résultats semblables aux valeurs des modules G' et G'' données par le logiciel d'Anton Paar. Aux vues de ces observations, dans toute la suite de nos expériences, nous allons considérer les valeurs de G' et de G'' données par le logiciel comme représentatives de notre système.

Pour conclure cette partie introductive sur nos mesures rhéologiques, nous avons mis en lumière :

- l'existence d'un maximum du module élastique lors de la restructuration du gel.

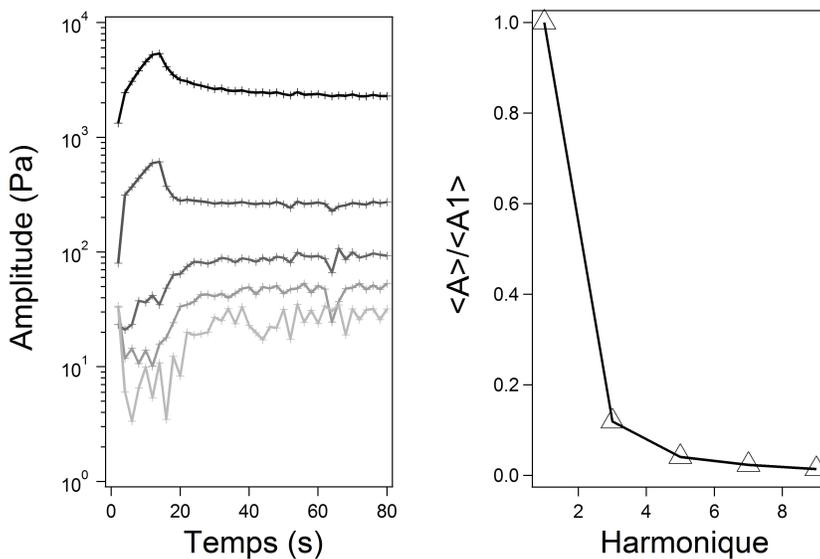


Figure 2.14: **Gauche:** Evolution de l'amplitude des harmoniques impaires de la contrainte en fonction du temps sous oscillation à 2% d'amplitude: harmoniques 1, 3, 5, 7 et 9 de haut en bas. **Droite :** Ratio de l'amplitude moyenne des harmoniques par rapport à celle de la première.

- le fait que ce maximum est dû à la nature du gel, et qu'il est observable pour des amplitudes en dehors du régime linéaire.
- que les modules G' et G'' donnés par le rhéomètre bien que calculés hors du domaine linéaire correspondent à 90% de l'amplitude de la réponse fréquentielle.

2.4 Evolution du phénomène avec l'amplitude des oscillations lors de la phase de reconstruction

Nous avons vu dans la partie précédente que lorsque l'amplitude des oscillations lors de la phase de reconstruction du réseau est de l'ordre de 1% , le module élastique G' évolue de manière non-monotone en passant par un maximum. Nous nous sommes posés la question suivante : que se passe-t-il lorsque l'amplitude devient très faible ou au contraire très importante ?

Pour ne pas compliquer l'analyse, nous avons fait les expériences décrites dans les paragraphes suivants à fraction volumique (40%) et à concentration en sel (0.15 mol.L^{-1}) constantes . Cela va nous permettre de quantifier uniquement l'impact de l'amplitude des oscillations lors de la reconstruction. Nous avons effectué des expériences pour

plusieurs amplitudes en partant du domaine linéaire ($\gamma \approx 0.01\%$) pour aller jusqu'à des amplitudes 10 fois supérieures à l'amplitude pour laquelle nous avons observé le crossover entre le régime élastique et le régime fluide ($\gamma = 10\%$), ainsi nous allons couvrir 4 décades en amplitude. Les résultats de ces expériences sont montrés dans la Figure 2.15.

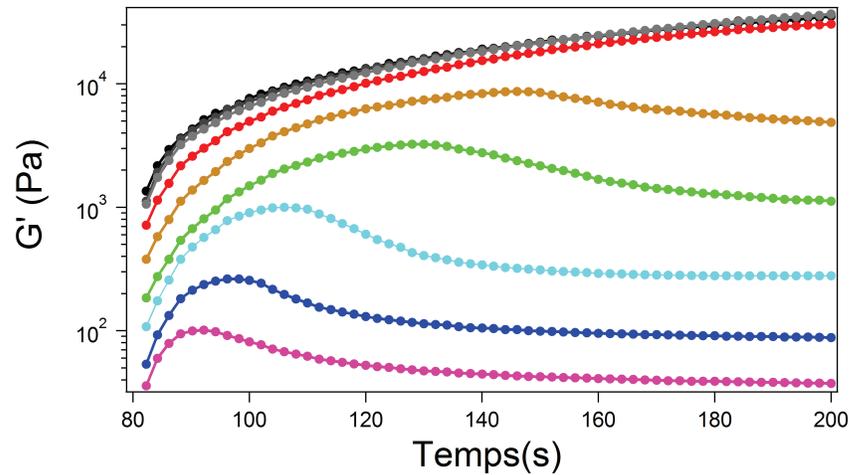


Figure 2.15: Evolution de module élastique en fonction du temps pour différentes amplitudes d'oscillations : de haut en bas 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, et 10%. Gel à $\phi = 40\%$ et $[CaCl_2] = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$. Le temps initial du graphique à 80s correspond au début du régime des faibles oscillations qui succèdent à 80 secondes de pré-cisaillement et de larges oscillations.

Nous avons reporté les valeurs finales de G' et de G'' issues de ces expériences après 2 minutes d'oscillations, et l'évolution de ces modules est cohérente avec le balayage que nous avons effectué au repos comme nous pouvons le voir dans la Figure 2.16. Il est possible d'estimer dans ce cas l'amplitude critique du domaine linéaire à 0.3% et l'amplitude du crossover à environ 1%, ce qui est proche des valeurs déduites de la Figure 2.16.

La première observation est qu'à faible amplitude, tant que celle-ci reste dans le domaine linéaire ($\gamma < \gamma^c$), le module élastique croît de façon monotone avec le temps jusqu'à atteindre un plateau. A forte amplitude d'oscillation le maximum du module élastique est atteint pour des temps très courts et la valeur du module élastique à ce maximum est peu significative par rapport à la valeur au plateau. Enfin il apparaît un régime intermédiaire où le maximum est très marqué pour des valeurs d'amplitudes d'oscillation autour de $\gamma = \tilde{\gamma} = 1\%$, c'est-à-dire l'amplitude pour laquelle les deux

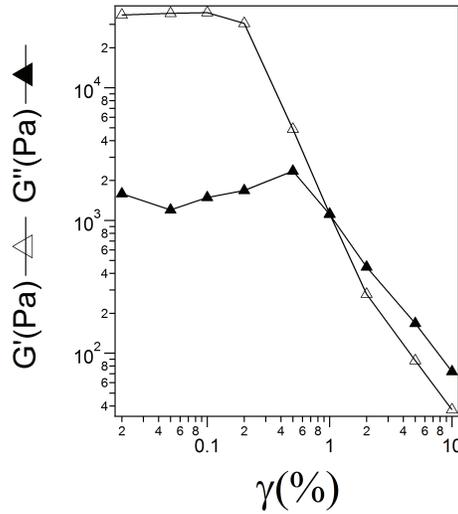


Figure 2.16: Module élastique et module de perte après 2 minutes de faibles oscillations en fonction de l'amplitude des oscillations. Gel à $\phi = 40\%$ et $[CaCl_2] = 0.15M$

modules caractéristiques G' et G'' sont du même ordre de grandeur.

Pour mettre en lumière les remarques précédentes, nous avons tracé le temps τ^m et la quantité $\Delta G/G^p (= G^m/G^p - 1)$, qui correspond à l'importance de la valeur du maximum relativement à la valeur du module élastique au plateau, en fonction de l'amplitude dans la Figure 2.17. Le maximum est le plus significatif pour une amplitude égale à $\gamma^m = 2\%$, puis cette importance décroît quand on augmente l'amplitude jusqu'à ce que le pic du maximum tend à disparaître vers des cinétiques trop rapides, et elle décroît également pour des amplitudes faibles pour lesquelles ce maximum tend à disparaître au profit d'un plateau à cinétique lente. Une autre remarque importante est que le temps d'apparition du maximum τ^m diminue très rapidement lorsque l'amplitude γ augmente.

A partir de cette première étude en fonction de l'amplitude, nous pouvons déjà distinguer trois régimes distincts selon que l'amplitude soit égale, inférieure ou supérieure à l'amplitude γ^m amplitude pour laquelle $\Delta G/G^p$ est maximal :

- Pour $\gamma \approx \gamma^m = 2\%$ le maximum du module élastique G' est bien défini, significatif et sa cinétique d'apparition est d'autant plus rapide que l'amplitude est grande.
- Pour $\gamma \gg \gamma^m$, la cinétique d'apparition du pic augmente fortement et l'amplitude du pic devient peu significative devant la valeur au plateau.

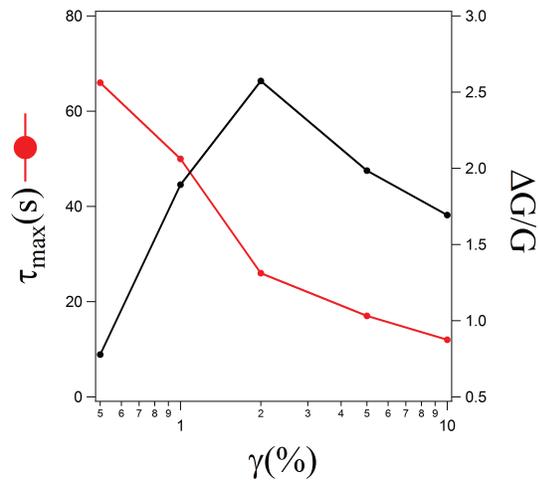


Figure 2.17: τ^m temps nécessaire pour atteindre le pic et $\Delta G/G^p$ importance du pic en fonction de l'amplitude. Gel à $\phi=40\%$ et $[CaCl_2] = 0.15mol.L^{-1}$

- Pour $\gamma \ll \gamma^m$ nous entrons dans le régime linéaire, le maximum n'est plus visible, et l'évolution du module élastique est monotone jusqu'à un plateau.

La présence d'un maximum lors de l'évolution du module élastique avec le temps traduit la compétition entre deux phénomènes antagonistes. L'un tend à faire augmenter G' qui peut être un phénomène d'agglomération/floculation des particules et l'autre tend à le faire diminuer qui peut être un mécanisme de rupture des agrégats. Au temps court la floculation l'emporte sur la rupture, jusqu'au maximum qui est le moment pour lequel la rupture prend le dessus, jusqu'au plateau qui représente la situation d'équilibre finale entre les deux phénomènes. Nous avons vu que la situation au temps long est la même que la situation obtenue à partir d'une suspension au repos (cf Figure 2.13 et 2.16). Cela signifie que la situation correspondant au maximum du module élastique semble être uniquement accessible sous écoulement. Cette microstructure particulière, formée sous écoulement lorsque nous sommes au maximum de G' , finit par casser pour donner le réseau que nous aurions observé en cisillant le gel à la même amplitude depuis sa structure au repos.

Le régime linéaire est couramment défini comme le régime pour lequel le cisaillement n'est pas suffisant pour induire une modification de la microstructure. Ainsi il n'est pas étonnant que lorsque la reconstruction se passe dans le régime linéaire, nous n'observons pas de maximum du module élastique. Lorsque l'amplitude est trop grande, la structure à l'équilibre est atteinte très rapidement puisque l'augmentation de l'amplitude des oscillations induit une contribution à la rupture des agrégats par

le cisaillement plus important. Enfin dans le régime intermédiaire où la suspension est mi-liquide mi-solide, nous pouvons supposer que c'est la situation pour laquelle la compétition entre agglomération et rupture est la plus intense.

2.5 Etude de l'impact de différents paramètres physico-chimiques pour des mesures à l'amplitude critique

Dans le but de mieux décrire les phénomènes pouvant expliquer la présence d'un maximum du module élastique, nous allons nous placer pour des amplitudes proches de γ^m et faire varier les autres paramètres physico-chimiques du système. Nous allons par exemple faire varier la fraction volumique en particules, la concentration en sel (pour faire varier le potentiel d'interaction) mais également faire subir des histoires différentes à nos échantillons.

2.5.1 Impact de la fraction volumique

Dans cette partie nous allons faire varier la fraction volumique tandis que la concentration en sel restera ajustée à 0.15mol.L^{-1} . Nous utilisons toujours le protocole décrit en introduction. Nous avons décidé de restreindre notre étude pour des fractions volumiques inférieures à 50% . Nous avons été limités aux fractions volumiques inférieures à 30% pour des raisons de sensibilité du rhéomètre à ces faibles amplitudes car nous étions dans les limites de détectabilité de l'appareil.

Nous avons soumis des échantillons dont la fraction volumique est comprise dans la gamme $\phi \in [30 - 45\%]$ à une reconstruction sous écoulement pour une amplitude de $\gamma = 1\%$ pendant 120 secondes. Les évolutions du module élastique G' en fonction du temps sont visibles dans la Figure 2.18.

Nous pouvons remarquer que comme attendu, plus la fraction volumique est élevée et plus le module élastique est élevé. Cela est cohérent, puisque lorsque ϕ augmente, la viscosité d'une suspension augmente, et pour une concentration en sel donnée, nous pouvons supposer que la connectivité du réseau qui forme le gel est d'autant plus importante que la fraction volumique est grande. En revanche, la valeur de la fraction volumique ne semble pas modifier significativement la cinétique d'apparition du pic : on passe de $\tau^m = 14\text{s}$ pour $\phi = 29.2\%$ à $\tau^m = 18\text{s}$ pour $\phi = 43.9\%$. Nous avons tracé l'évolution des modules élastiques au plateau G'_p et au maximum G'_m en fonction de la fraction volumique dans la Figure 2.19 pour l'expérience décrite précédemment.

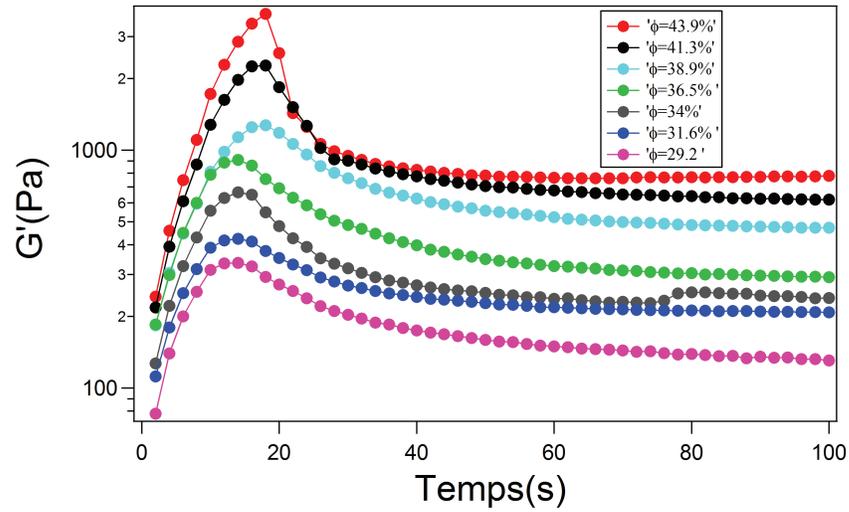


Figure 2.18: Evolution du module élastique en fonction du temps pour différentes amplitudes. Les oscillations sont effectuées à $\gamma = 1\%$ et pour $[CaCl_2] = 0.15 mol.L^{-1}$. Les fractions volumiques testées sont de bas en haut $\phi = 29.2, 31.6, 34, 36.5, 38.9, 41.3$ et 43.9% .

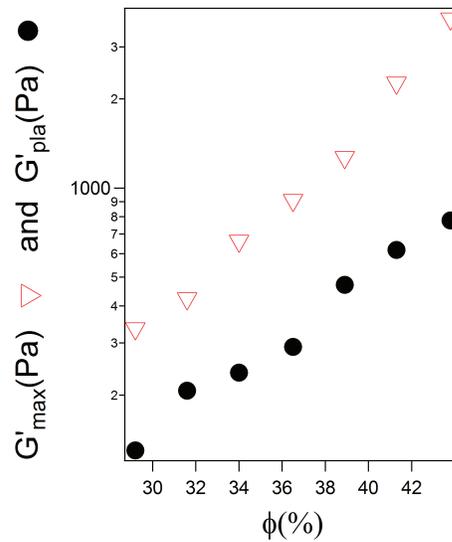


Figure 2.19: Evolution du module élastique au plateau G'_p et au maximum G'_m en fonction de la fraction volumique. Oscillation à 1% et $[CaCl_2] = 0.15 mol.L^{-1}$. Le temps initial du graphique à 80s correspond au début du régime des faibles oscillations

Nous pouvons voir sur la Figure 2.19 que les deux grandeurs G'_p et G'_m semblent suivre

une loi de puissance avec la fraction volumique. Un fit de ces données en loi de puissance nous donne un exposant critique $\nu_p = 4.33$ et $\nu_m = 5.88$ respectivement pour les valeurs au maximum et au plateau. A l'aide du fit expérimental précédent, il est possible d'estimer la fraction volumique ϕ^c pour laquelle on observerait le croisement des deux courbes. ϕ^c représente la valeur de ϕ pour laquelle le maximum serait confondu avec le plateau. La résolution numérique de ce problème nous donne :

$$\phi^c = 17.5\% \quad (2.32)$$

Cette valeur est l'estimation de la fraction volumique minimum pour laquelle nous espérons observer un maximum dans l'évolution du module élastique lors de la reconstruction, en nous basant sur le prolongement de nos résultats expérimentaux. La valeur de l'exposant critique pour les valeurs au plateau est comprise entre 3 et 5 comme il est décrit dans la bibliographie [69]. Il existe des formules reliant l'exposant critique pour le module élastique à la dimension fractale des agrégats, selon si les liaisons interflocs sont plus ou moins fortes que les liaisons intraflocs [70]. Etant données les concentrations étudiées, il est peu probable que nous soyons dans le régime fractal, donc l'évaluation de la dimension fractale n'aurait que peu d'intérêt.

Avec cette étude en fonction de la fraction volumique, nous avons pu montrer plusieurs phénomènes :

- Pour les valeurs de fractions volumiques testées $29\% < \phi < 50\%$, nous avons toujours observé la présence d'un maximum pour des amplitudes de l'ordre du %.
- La fraction volumique ne semble pas avoir d'effet significatif sur la cinétique de la thixotropie sous écoulement.
- Plus la fraction volumique augmente et plus le gel est fort ce qui entraîne une augmentation des deux modules élastiques caractéristiques G'_p et G'_m . Les résultats expérimentaux laissent penser que ces deux modules suivent une loi de puissance en fonction de la fraction volumique $G' \propto \phi^\mu$.

Ces différentes observations permettent de conclure de l'importance relativement faible de la fraction volumique par rapport à celle de l'amplitude des oscillations que nous avons étudié précédemment. Nous n'avons pas été en mesure à cause de contrainte technique de confirmer expérimentalement la fraction volumique ϕ^c (déduite des lois de puissance sur les modules élastiques) pour laquelle on n'observe plus de maximum de G' . Puisque la fraction volumique semble jouer un rôle limité, nous allons privilégier les

expériences aux fractions volumiques élevées. En effet, lorsque la fraction volumique est élevée alors la contrainte mesurée l'est également ce qui rend la mesure plus sensible et permet donc de sonder des amplitudes plus faibles.

2.5.2 Impact d'une modification du potentiel d'interaction via la concentration en sel

Nous avons vu dans la partie bibliographique que la concentration en sel modifie drastiquement la forme de potentiel en changeant à la fois la position du puits de potentiel ainsi que sa profondeur. L'idée de cette partie est d'expérimenter la façon dont la cinétique d'apparition du maximum du potentiel élastique est modifiée lorsque le potentiel d'interaction est changé. Nous nous plaçons à fraction volumique fixée $\phi = 40\%$ et nous utilisons une amplitude $\gamma = 2\%$.

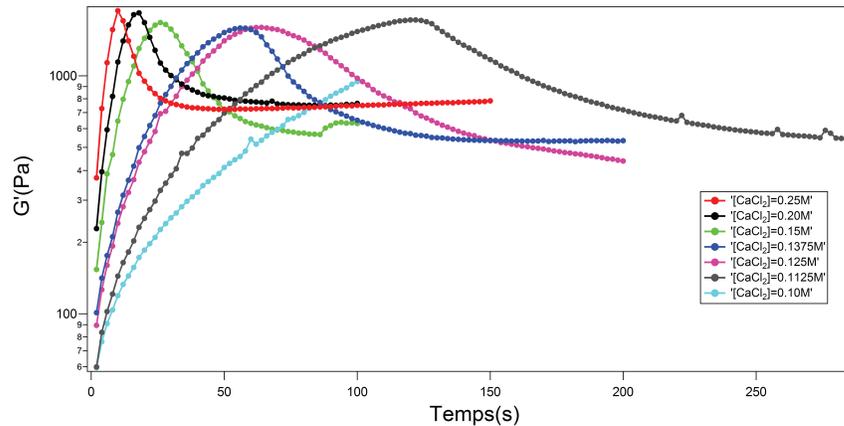


Figure 2.20: Evolution du module élastique en fonction du temps pour différentes concentrations en sel ($[C] \in [0.1 - 0.25 \text{ mol.L}^{-1}]$) pour un gel à fraction volumique $\phi = 40\%$ et une amplitude de 1%. Le temps initial du graphique à 80s correspond au début du régime des faibles oscillations

Pour les différentes concentrations en CaCl_2 testées ($[C] \in [0.1 - 0.25 \text{ mol.L}^{-1}]$) nous avons toujours observé un maximum lors de l'évolution temporelle du module élastique durant la phase de reconstruction. Nous avons mis en évidence expérimentalement que plus la concentration en sel diminue et plus les cinétiques d'apparition du maximum sont lentes. Cela signifie que plus l'écrantage des interactions électrostatiques est important et plus le maximum est atteint rapidement. Nous n'avons pas observé de différences significatives dans la valeur des modules élastiques au plateau et au maximum lorsque la valeur de concentration en sel change. Il semble quand même se dégager une faible tendance quant à la diminution de la valeur des modules lorsque la

concentration en sel diminue.

L'ensemble des résultats issus de cette analyse est donné dans la Figure 2.21 dans laquelle nous avons tracé τ^m , G'_p et G'_m en fonction de la concentration en sel $[CaCl_2]$. La constante de temps τ^m associée au système semble décroître de façon exponentielle

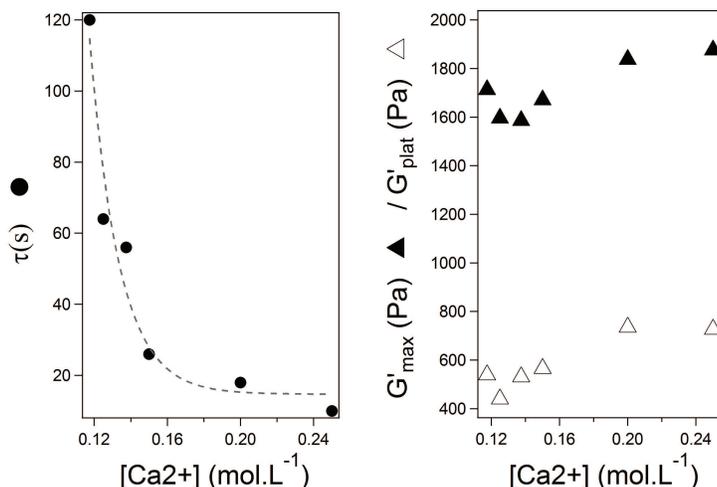


Figure 2.21: **Gauche:** Evolution des cinétiques d'appartion du maxima d'élasticité en fonction de la concentration en sel et le fit exponentiel associé en pointillé **Droite:** Evolution des modules élastiques avec la concentration en sel.

avec la salinité jusqu'à atteindre un plateau pour les concentrations élevées. Un fit exponentiel sur ces données expérimentales nous dit que τ^m varie avec la salinité selon la loi $\tau^m \propto \exp(-[Sel]/0.015)$. Ce fit est reporté sur la partie gauche de la figure ci-dessus.

En résumé les expériences à propos de l'effet de la salinité sur l'évolution du module élastique en fonction du temps nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- Lorsque $[CaCl_2]$ augmente, le maximum de module élastique est à la fois atteint plus rapidement, mais le plateau est également atteint plus rapidement une fois le maximum passé.
- Le temps nécessaire lors de la reconstruction pour atteindre le maximum du module élastique τ^m semble être une fonction exponentielle de la salinité.
- Nous n'avons pas observé d'effet significatif de la salinité sur les valeurs des modules G'_p et G'_m

2.5.3 Récapitulatif des effets des paramètres physico-chimiques

Jusqu'à présent nous avons étudié les deux situations suivantes :

- La réponse à une oscillation d'amplitude γ variable pour une concentration en sel $[CaCl_2] = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$ et une fraction volumique $\phi = 40\%$.
- La réponse à une oscillation d'amplitude $\gamma = 2\%$ et à concentration en sel $[CaCl_2] = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$ pour différentes fractions volumiques ϕ .
- La réponse à une oscillation d'amplitude $\gamma = 2\%$ à fraction volumique $\phi = 40\%$ pour différentes concentrations en sel $[CaCl_2]$.

Nous allons montrer que les conclusions que nous avons tirées de ces expériences restent valables pour une certaine gamme d'amplitude γ , de fraction volumique ϕ et de concentration $[CaCl_2]$ que nous préciserons.

Dans un premier temps nous nous sommes interrogés sur la façon dont les temps caractéristiques τ^m varient lorsqu'à la fois la salinité et l'amplitude des oscillations lors de la phase de reconstruction sont différentes. Il est à noter que pour des raisons pratiques, les mesures à différentes amplitudes que nous allons présenter ont été cette fois-ci menées sur le même échantillon. Les différentes amplitudes testées ont été faites dans le même ordre pour toutes les expériences. A cause du vieillissement lorsque plusieurs manipulations successives sur le même échantillon sont réalisées, seule la première mesure (à $\gamma = 1\%$) a été effectuée dans les mêmes conditions que précédemment. Néanmoins comme le même protocole a été respecté pour toutes les mesures à différentes salinités, nous avons pu obtenir un set de résultats quantitatifs. Les résultats expérimentaux sont visibles sur la Figure 2.22 pour des suspensions à $\phi = 40\%$.

Toutes les remarques et conclusions des sections précédentes restent valables :

- Quelque soit la concentration, τ^m diminue lorsque l'amplitude des oscillations γ augmente.
- Quelque soit la concentration, il existe une amplitude critique $\gamma^c \in [0.2 - 0.5\%]$ telle que le maximum du module élastique devient visible.
- Quelque soit l'amplitude, τ^m augmente lorsque la salinité diminue.

Dans un second temps, nous avons regardé comment les paramètres τ^m , G'_m et G'_p évoluent lorsqu'à la fois la salinité et la fraction volumique peuvent changer. Ces résultats peuvent être observés dans la Figure 2.23.

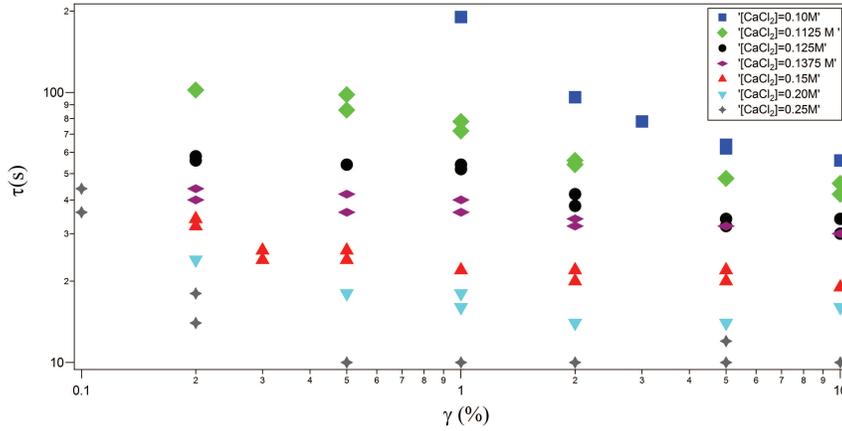


Figure 2.22: Evolution du temps caractéristique τ^m en fonction de l'amplitude des oscillations et de la salinité. Gel à $\phi = 40\%$. A noter que l'échelle des τ^m est logarithmique. Les différents symboles et couleurs codent pour les salinités testées 0.1, 0.1125, 0.125, 0.1375, 0.15, 0.20 et 0.25 de haut en bas.

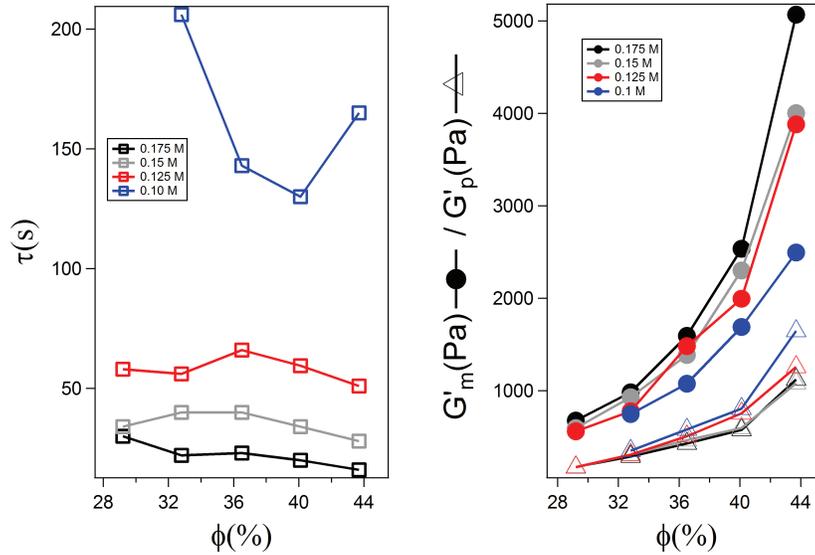


Figure 2.23: Evolution du temps caractéristique τ^m et des modules élastiques caractéristiques en fonction de la fraction volumique et de la salinité. Oscillation à 1%.

Nous remarquons que quelque soit la fraction volumique testée, τ^m augmente quand la salinité diminue et quelque soit la salinité, les modules augmentent avec la fraction volumique. τ^m semble aussi peu dépendant de la salinité quelque soit la fraction volumique. A noter que pour l'échantillon le plus concentré (44%) nous avons observé des différences significatives entre les valeurs de G'_m . En revanche, et conformément

aux résultats précédents, quelque soit ϕ nous retrouvons le fait que G'_p semble indépendant de la salinité.

En conclusion de cette partie sur l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'existence de ce maximum du module élastique lors de la reconstruction du réseau sous oscillation, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La fraction volumique ϕ ne semble pas jouer de rôle significatif dans la cinétique de floculation/défloculation. En revanche, elle contrôle les valeurs d'élasticité au plateau G'_p .
- La salinité contrôle directement le potentiel d'interaction. Elle joue un rôle critique dans la cinétique de floculation. Plus la salinité est grande et plus le maximum est atteint rapidement, de même que la situation d'équilibre est atteinte plus rapidement.
- L'amplitude des oscillations contrôle à la fois la cinétique et les valeurs à l'équilibre. Au delà du domaine linéaire, il y a apparition d'un maximum du module élastique dans le temps lors de la reconstruction. La cinétique d'apparition de ce maximum est d'autant plus rapide que l'amplitude est faible. Quand l'amplitude devient trop grande, l'importance de ce maximum vis-à-vis de la valeur au plateau diminue.

Ainsi, nous avons pu observer ce maximum du module élastique pour notre système pour des fractions volumiques comprises entre $30\% < \phi < 50\%$, pour des amplitudes comprises entre $0.2\% < \gamma < 10\%$ et pour des salinités comprises entre $0.1 \text{ mol.L}^{-1} < [CaCl_2] < 0.25 \text{ mol.L}^{-1}$.

2.5.4 Une histoire différente

Dans toutes les expériences menées jusqu'à présent, l'histoire à laquelle nous avons soumis le gel était identique et a été décrite dans le paragraphe concernant le protocole. Les comportements observés au cours de nos expériences, en particulier l'évolution non monotone du module élastique sous certaines amplitudes, nous posent plusieurs questions. Par exemple, que se passe-t-il si au cours de la restructuration, nous opérons un changement brutal d'une amplitude d'oscillation qui a lieu dans le domaine linéaire à une amplitude d'oscillation plus forte hors de ce domaine, ou vice-versa ?

Un gel à fraction volumique $\phi = 40\%$ et à salinité $[CaCl_2] = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$ a été soumis à des amplitudes différentes avec des changements brutaux d'amplitude entre le régime

linéaire $\gamma^l = 0.05\%$ pour lequel nous n'avons pas observé de maximum du module élastique G' et entre le régime intermédiaire $\gamma^m = 2\%$ pour lequel nous avons prouvé l'existence d'un maximum du module élastique. Les évolutions du module élastique en fonction du temps pour ces différentes histoires ont été tracées dans la Figure 2.24.

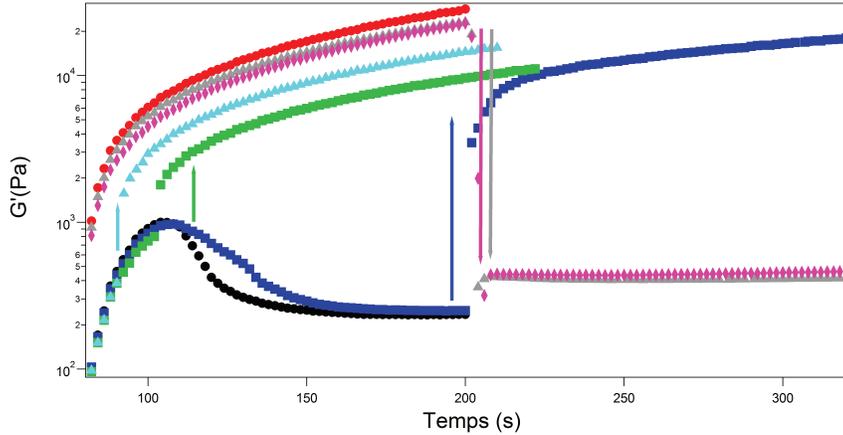


Figure 2.24: Evolution du module en fonction du temps. Passage entre des amplitudes $\gamma^l = 0.05\%$ (en haut) et $\gamma^m = 2\%$ (en bas). Les couleurs représentent une seule et même expérience : par exemple la courbe bleue correspond à une expérience de reconstruction à $\gamma^m = 2\%$ jusqu'au plateau, puis l'amplitude change brusquement à $\gamma^l = 0.05\%$. Les flèches indiquent les basculements effectués. Le temps initial du graphique à 80s correspond au début du régime des faibles oscillations qui succèdent à 80 secondes de pré-cisaillement et de larges oscillations.

En analysant ces mesures expérimentales, beaucoup de remarques peuvent être faites :

- Tout d'abord il semble que si le gel est libre de se reconstruire à γ^l avant de basculer l'amplitude à γ^m , alors la structure finale apparaît légèrement plus élastique que précédemment. Lors de ce passage, il n'y a pas de maximum d'élasticité, ce qui tend à montrer que ce maximum est dû à un réarrangement spontané, non-stable, des particules isolées. Ici, lors du changement d'amplitude, le réseau est déjà en partie formé donc le gel n'a pas une liberté totale pour se réarranger contrairement au cas où la reconstruction à cette amplitude commence jusqu'après les grandes oscillations. En effet, l'amplitude γ^m n'est pas suffisante pour casser le réseau dans son état actuel.
- Si nous laissons le réseau se reconstruire à γ^m avant de le basculer vers une amplitude γ^l alors nous observons une élasticité inférieure à celle que nous aurions obtenue en laissant le gel se reconstruire à γ^l . Même chose si le basculement

a lieu à τ^m (deuxième flèche vers le haut sur le graphe), les deux courbes de restructuration à γ^l semblent même se rejoindre. En revanche, si le basculement a lieu avant le maximum d'élasticité nous retrouvons une bonne partie de l'élasticité potentiellement accessible à γ^l . En conclusion, les connexions créées lorsque la restructuration se fait à γ^m ne sont pas les plus optimales pour avoir le réseau le plus élastique possible. Il est plus efficace de repartir d'un état totalement déstructuré pour avoir la liberté de reconstruire le réseau le plus fort possible.

- Le maximum d'élasticité semble donc être un état métastable uniquement accessible depuis l'état totalement dispersé de la suspension. Il semble être également un point de non-retour pour le gel, une fois que ce maximum est atteint il ne semble pas possible de retrouver le maximum d'élasticité possible au repos.

2.5.5 Idées pour la construction d'un modèle

A l'issue de ces manipulations de rhéologie, nous pouvons proposer quelques pistes en vue de construire un modèle. Nous avons pu déterminer expérimentalement que les critères les plus importants pour le contrôle de ce maximum du module élastique G' sont l'histoire de la suspension, le potentiel d'interaction entre les particules et enfin l'amplitude des oscillations.

L'effet de l'histoire de l'échantillon confirme l'hypothèse d'une compétition entre floculation et destruction du réseau. Le réseau métastable ne peut se former qu'à partir de particules préalablement isolées, si celles-ci sont déjà en partie floculées alors il n'est pas possible de repasser par cet état. De plus, il est plus facile et rapide d'accéder à cet état si le potentiel d'interaction est important : on imagine facilement que plus le potentiel d'interaction est grand et plus la cinétique de percolation est rapide. En revanche, le fait que celui-ci se casse d'autant plus rapidement que le potentiel est élevé nous renseigne sur le fait que quelque soit le potentiel, cet état ne peut pas être conservé. C'est d'ailleurs confirmé lorsque l'amplitude bascule de γ^m à γ^l , nous n'avons pas accès à une élasticité supérieure bien au contraire.

Ainsi l'état métastable doit être un réseau extrêmement connecté mais dont les connexions sont très faibles et ne résistent pas/ou peu au cisaillement. Nous pouvons également supposer que les contraintes internes de ce réseau sont très importantes et s'opposent à sa conservation. L'amplitude des oscillations permet d'accéder à cet état plus ou moins rapidement, les oscillations fournissent l'énergie nécessaire pour accéder à ce réseau métastable. Une valeur trop élevée de l'amplitude va rendre ce réseau métastable extrêmement facile à casser. Il existe donc, comme nous l'avons montré

une amplitude critique $\gamma^c \approx 2\%$, pour laquelle l'amplitude est suffisamment élevée pour apporter l'énergie pour avoir accès à ce système métastable mais d'amplitude suffisamment faible pour que son temps de vie soit assez élevé : c'est le point de valeur $\Delta G/G$ maximum.

2.5.6 Discussion

Dans cette partie nous allons essayer d'expliquer physiquement les phénomènes que nous avons observés lors des expériences de rhéologie.

Temps caractéristiques de formation d'un doublet

Dans un premier temps, nous pouvons nous interroger sur les temps caractéristiques présents dans le système. En particulier, nous pouvons nous demander si le temps caractéristique τ^m est fixé par le temps que mettent deux particules isolées pour rentrer en collision. Pour les calculs suivants, nous allons prendre l'exemple d'une suspension à la fraction volumique $\phi = 40\%$. Nous pouvons calculer la distance moyenne entre les particules en supposant qu'elles soient réparties de façon homogène. Nous allons d'abord écrire qu'à la fraction volumique maximale, ϕ^m , les particules sont au contact. En considérant un nombre de particules N_p constant et un volume total V_{tot} constant, il est possible de déduire le rayon de ces particules pour une fraction volumique ϕ souhaitée :

$$N_p \frac{4}{3} \pi (R^m)^3 = \phi^m V_{tot} \quad (2.33)$$

$$N_p \frac{4}{3} \pi (R)^3 = \phi V_{tot} \quad (2.34)$$

$$R^m = R \left(\frac{\phi^m}{\phi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.35)$$

$$\langle d \rangle \approx 2a \left(\left(\frac{\phi^m}{\phi} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \approx 80nm \quad (2.36)$$

Ainsi nous pouvons estimer la distance moyenne entre particules $\langle d \rangle$ dans l'état dispersé (c'est-à-dire après la période des grandes oscillations) à environ 80nm. Considérons maintenant une particule qui subit l'attraction d'une autre particule située initialement à une distance $r_0 = \langle d \rangle$. Elle va subir à la fois le potentiel d'attraction $F^{pot}(r) = -dE/dr$ ainsi qu'un frottement visqueux $F^f(r) = -6\pi\eta av(r)$. Ainsi à l'équilibre, le bilan des forces nous donne :

$$\frac{dE}{dr}(r) = 6\pi\eta av(r) \quad (2.37)$$

Jusqu'au puits de potentiel, nous pouvons restreindre le potentiel total à sa seule partie attractive c'est-à-dire $E(r) \approx -Aa/12r$. L'équation précédente peut alors être réécrite sous cette hypothèse et nous pouvons estimer le temps nécessaire pour atteindre une position r à partir d'une position initiale r_0 :

$$v(r) = \frac{A}{72\pi\eta} r^{-2} \quad (2.38)$$

$$dt = \frac{72\pi\eta}{A} r^2 dr \quad (2.39)$$

$$t^{att} = \frac{24\pi\eta}{A} (r_0^3 - r^3) \quad (2.40)$$

D'après la théorie DLVO, nous pouvons estimer la position du minimum de potentiel à 3nm. Le terme t^{att} étant en r^3 , nous pouvons faire l'hypothèse que le temps d'attraction est indépendant de la position du minimum puisque $r_0^3 \gg r^3$. Par conséquent, le temps nécessaire pour que deux particules initialement distantes de r_0 soient au contact est indépendant de la salinité car uniquement fonction de la partie attractive du potentiel, et est égal à :

$$t^{att} \approx 10^{-2} s \quad (2.41)$$

Ce temps n'est pas du même ordre de grandeur que les temps pour lesquels nous avons observé l'apparition du pic $\tau^m \approx 10^1 - 10^2 s$. Nous en déduisons que le temps nécessaire pour que deux particules se rencontrent sous l'effet de leur potentiel n'est pas l'étape qui fixe le temps caractéristique τ^m du maximum du module élastique G' .

Un autre temps caractéristique du système est le temps nécessaire pour une particule pour diffuser sur une distance r_0 :

$$t^d = \frac{r_0^2}{D} \approx 10^{-2} s \quad (2.42)$$

En conclusion, notre étude sur les temps caractéristiques a montré que $t^d \approx t^{att} \ll \tau^m$, et donc que le temps de formation d'un doublet que ce soit par diffusion ou sous l'effet du potentiel attractif n'est pas l'étape limitante du phénomène. Avant τ^m , chaque particule a pu subir un grand nombre de collisions. La structure à τ^m est donc le résultat de ces collisions, et éventuellement de ruptures induites par le cisaillement.

Mecanisme de rupture d'agrégats

Introduction au modèle proposé : Le paragraphe ci-dessus nous a permis de conclure que lorsque le temps écoulé lors de la reconstruction est égal à τ^m , une

particule préalablement isolée a probablement rencontré plusieurs autres particules. Nous pouvons supposer que la suspension est alors en partie gélifiée, ce qui est confirmé par la valeur des modules. Par conséquent, comme nous l'avons déjà discuté, l'hypothèse la plus probable est l'existence d'une compétition entre la floculation des particules et des agrégats et leur rupture sous écoulement. Ces deux mécanismes antagonistes contrôlent l'évolution du module élastique G' au cours du temps en fonction de leur importance relative.

Ici, nous allons construire un modèle basé sur l'hypothèse suivante : nous considérons deux particules au contact et pour les séparer il faut franchir une barrière de potentiel E_{DLVO}^* . Cette barrière peut être franchie grâce à l'énergie mécanique E_{meca} donnée au système par le biais des oscillations lors de la phase de reconstruction. Le schéma correspondant à ce raisonnement est donné dans la Figure 2.25.

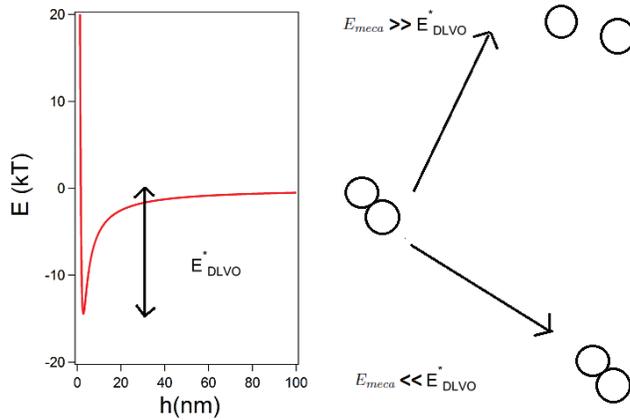


Figure 2.25: Schéma explicatif du modèle proposé: Si $E_{meca} \gg E_{DLVO}^*$ alors le système est capable de séparer deux particules au contact, si $E_{meca} \ll E_{DLVO}^*$ elles restent au contact

Lorsque nous avons fait varier la salinité, τ^m semblait diminuer exponentiellement avec la concentration en sel (voir Figure 2.21). Si nous voulons penser plutôt en terme d'énergie (dans le but de construire un modèle), celle que nous pouvons associer à la concentration en sel est E_{DLVO}^* . E_{DLVO}^* est la profondeur du puits de potentiel associée à cette concentration en sel dans le cadre de la théorie DLVO. Les valeurs calculées de E_{DLVO}^* pour les différentes concentrations en $CaCl_2$ testées sont données dans le Tableau 2.1. Dans les modèles que nous allons présenter, $E_{DLVO}^* = E^*$ sera une des énergies caractéristiques du système.

$[CaCl_2] \text{ mol.L}^{-1}$	$E_{DLVO}^*(kT)$
0.1	14.1
0.1125	15.3
0.125	16.3
0.1375	17.3
0.15	18.2
0.2	21.9
0.25	25.0

Table 2.1: Profondeurs des puits de potentiel en fonction de la concentration en calcium calculées à partir de la théorie DLVO

La floculation au temps courts : Dans la Figure 2.21, nous avons observé que la cinétique d'augmentation de G' et le temps d'apparition du maximum de ce module τ^m semblent dépendre de E^* via la concentration en sel. Juste après les grandes oscillations, au temps courts, nous pouvons supposer que la floculation l'emporte sur la rupture des agrégats, ce qui est en partie justifié par l'augmentation rapide du module G' . L'augmentation de G' au temps court serait donc la signature de la floculation, et l'évaluation de la pente de la courbe $G'(t)$ permet alors d'évaluer cette cinétique. Pour les différentes concentrations en sel testées, nous avons calculé la quantité $r = dG'/dt$, le taux d'accroissement du module sur les premiers points. Nous allons nous intéresser à l'inverse de ce taux que nous noterons r^{-1} .

Il faut garder à l'esprit que la quantité r^{-1} n'a pas de lien avec le temps τ^m d'apparition du maximum d'élasticité, c'est uniquement une quantité construite de façon à comparer les cinétiques de floculation au temps courts. Nous avons alors représenté r^{-1} en fonction de E^* et les résultats sont visibles dans la Figure 2.26.

Nous avons remarqué qu'un fit exponentiel permet de fitter convenablement ces données, et nous avons trouvé que $r^{-1} \propto \exp(-E^*/E_0)$ où $E_0 = 4kT$. Ce résultat illustre bien que les comportements au temps courts sont uniquement contrôlés par le potentiel d'interaction E^* dans le cadre de nos expériences lorsque γ et ϕ sont gardées constantes. La dépendance exponentielle de r^{-1} avec E^* montre à quel point la cinétique de floculation est sensible au potentiel d'interaction. Il apparaît ici une énergie $E_0 > kT$ qui semble contrebalancer E^* dans la cinétique de floculation.

Cette analyse au temps courts a permis de montrer l'importance du potentiel d'interaction dans la cinétique de floculation. En revanche comme nous l'avons observé expérimentalement, il arrive un moment où le module élastique diminue pour atteindre un plateau. Le seule paramètre physico-chimique capable de contrebalancer cette

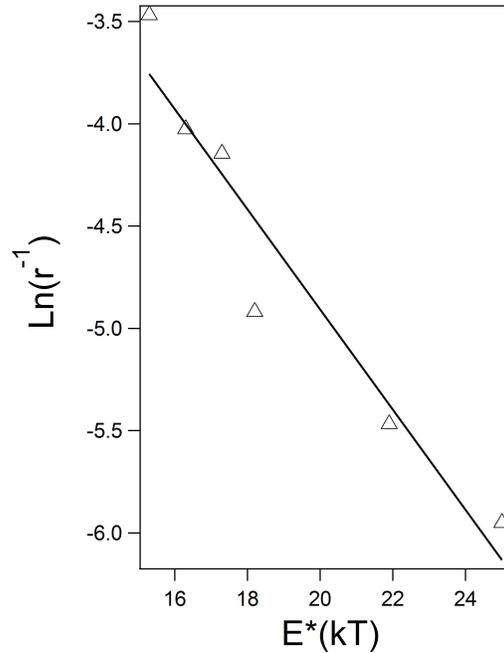


Figure 2.26: Logarithme de r^{-1} déduit des cinétiques au temps courts de G' en fonction de E^* et le fit linéaire associé. Ces valeurs ont été calculées à partir des données de la Figure 2.21.

augmentation du module G' est l'énergie mécanique apportée par les oscillations à amplitude γ . Ceci est d'ailleurs confirmé expérimentalement, puisque nous avons vu que lorsque l'amplitude γ augmente à E^* fixe alors le temps d'apparition du maximum diminue.

Etude autour du maximum du module élastique G' : Les temps courts sont contrôlés par la floculation induite par le potentiel d'interaction, mais au fur et à mesure que le réseau élastique se construit, l'énergie mécanique transmise au système par le biais des oscillations augmente. En effet plus le réseau est élastique est plus l'énergie mécanique disponible est transmise de façon efficace puisqu'il existe un vecteur pour le transport de celle-ci. L'élasticité du système notée G est donc dans notre cas une fonction du temps puisque l'élasticité va varier au cours de la reconstruction sous écoulement. Nous allons utiliser l'expression suivante pour l'énergie mécanique, ce qui revient en quelque sorte à négliger les termes visqueux :

$$E_{meca}(\gamma, t) = G(t)\gamma a^3 \quad (2.43)$$

Lorsque deux particules sont au contact, la compétition entre la rupture et le maintien du contact en fonction de la valeur de l'énergie mécanique est expliquée dans le schéma 2.25. Nous allons considérer que l'énergie mécanique agit comme une température effective dans notre système (qui peut générer des contacts entre les particules par exemple) qui peut être nécessaire (ou pas) pour franchir la barrière de potentiel E^* . Cette situation est analogue à une loi d'Arrhenius pour laquelle l'énergie thermique kT est remplacée par l'énergie mécanique E^{meca} . Une autre justification pour l'abandon de l'énergie thermique tient dans la taille des particules légèrement submicroniques : ainsi dès qu'un petit floc se forme (dès $10^{-2}s$ d'après nos calculs) le système n'est plus colloïdal, et ne ressent donc plus les effets thermiques.

Nous allons penser en terme de fréquence de sortie du puits de potentiel. Soit f_0 la fréquence propre d'essai de sortie du puits, alors nous pouvons écrire la fréquence de réussite de sortie du puits de la façon suivante :

$$f(t) = f_0 \exp\left(\frac{-E^*}{G(t)\gamma a^3}\right) \quad (2.44)$$

Dans la suite, nous allons supposer que f_0 est indépendante de E^* et de γ . Les conditions aux limites de cette équation(2.44) donnent $\lim_{E^* \rightarrow 0} f = f_0$, $\lim_{E^* \rightarrow \infty} f = 0$, $\lim_{\gamma \rightarrow 0} f = 0$ et $\lim_{\gamma \rightarrow \infty} f = f_0$. Cela signifie qu'il est impossible de sortir d'un puits infiniment profond ou en absence d'apport d'énergie mécanique. La fréquence $f(t)$, fonction du temps, est le paramètre qui contrôle l'évolution du module élastique au cours du temps. Lors de nos expériences de rhéologie, nous sondons le système à une fréquence d'oscillation $f^{osc} = 5Hz$. Si $f(t) < f^{osc}$, cela signifie qu'au cours d'une oscillation il y aura eu plus de créations de contacts que de contacts détruits et vice-versa. Nous pouvons également décrire, en suivant la logique introduite par ce modèle, les différentes phases de l'évolution du module élastique.

- **Instant Initial:** Après les grandes oscillations il n'existe pas de réseau c'est-à-dire que $G(0)=0$. Ainsi il n'est pas possible de casser la moindre liaison entre particules, et il n'existe pas de vecteur pour transférer l'énergie mécanique. Au fur et à mesure que les particules s'assemblent en réseau, G devient non-nulle et la transmission de l'énergie mécanique est plus efficace.

$$f(t) < f^{osc} \quad (2.45)$$

- **Croissance de G':** Le réseau se construit, il peut transmettre une énergie mécanique qui selon les valeurs de E^* et de γ va pouvoir casser certaines des liaisons les plus fragiles (celles entre 2 particules faiblement connectées).

Néanmoins, les créations de nouvelles liaisons entre particules génèrent plus d'élasticité que le système n'en perd lors de la cassure de certaines liaisons .

$$f(t) < f^{osc} \quad (2.46)$$

- **Maxima et diminution de G'** : G attend une valeur telle que pour des valeurs de E^* et de γ données, il est plus probable de casser une liaison qui participe à l'élasticité que d'en créer une qui participe à l'élasticité. Ainsi, peut-être que le nombre de connexions augmente mais les connexions qui participent à la transmission de l'énergie mécanique diminuent. Une illustration du possible mécanisme de rupture qui entraîne une diminution de l'élasticité est donnée en Figure 2.27.

$$f(t) \approx f^{osc} \quad (2.47)$$

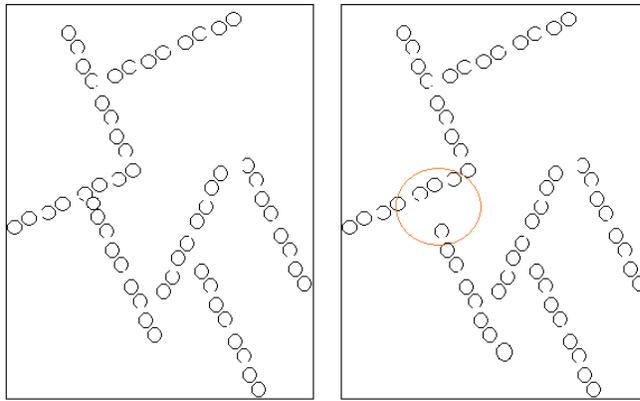


Figure 2.27: Exemple d'une rupture sous écoulement qui va entraîner une diminution de l'élasticité en brisant la continuité du réseau

Ainsi, l'hypothèse clé de notre modèle consiste à dire que τ^m correspond au temps pour lequel $f(\tau^m) = f^{osc}$, c'est-à-dire que sur le temps d'une période d'oscillation, autant de liaisons ont été créées que détruites, ce qui peut comme nous l'avons expliqué engendrer une diminution de G' .

Validation du modèle à l'aide des données expérimentales :

- E^* fixée :
 Dans cette première étape de la vérification du modèle, nous allons travailler sur les données expérimentales de la Figure 2.15, où E^* est restée fixe alors que nous

avons fait varier l'amplitude γ des oscillations. D'après le modèle décrit dans le paragraphe précédent, le maximum du module élastique est atteint lorsque $f(\tau^m) = f^{osc}$, ce qui se traduit par les relations suivantes :

$$f_{osc} = f_0 \exp\left(\frac{-E^*}{G(\tau^m(\gamma))\gamma a^3}\right) \quad (2.48)$$

$$\ln\left(\frac{f_0}{f_{osc}}\right) = \beta = \frac{E^*}{G(\tau^m(\gamma))\gamma a^3} \quad (2.49)$$

$$G(\tau^m(\gamma)) = \frac{E^*}{\beta a^3} \gamma^{-1} \quad (2.50)$$

Par conséquent dans le cas où la valeur de E^* est fixée (ie à salinité fixée) alors l'équation(2.50) nous dit que :

$$G(\tau^m(\gamma)) \propto \gamma^{-1} \quad (2.51)$$

Nous allons négliger les termes visqueux et approximer G par le module élastique G' . Les résultats sont tracés dans la Figure 2.28, où nous pouvons voir que $G(\tau^m(\gamma)) \propto \gamma^{-1}$ avec un coefficient directeur associé au fit linéaire égale à $45.7Pa$.

A partir du fit linéaire, nous sommes capables d'estimer la fréquence propre

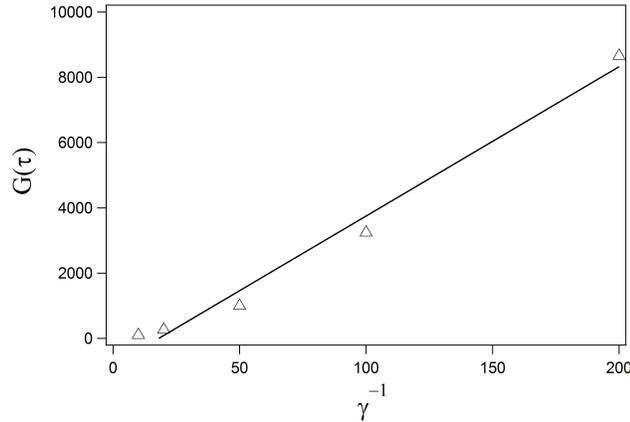


Figure 2.28: Maximum du module élastique utilisé pour évaluer $G(\tau^m(\gamma))$ en fonction de l'inverse de l'amplitude des oscillations. La ligne noire représente le fit linéaire associé

d'essai f_0 :

$$G(\tau^m(\gamma)) \propto 45.7\gamma^{-1} \quad (2.52)$$

$$G(\tau^m(\gamma)) \propto \frac{E^*}{\beta a^3} \gamma^{-1} \quad (2.53)$$

$$\beta = \frac{E^*}{81a^3} \approx 0.09 \text{ en prenant } a=250\text{nm} \quad (2.54)$$

$$f_0 = f^{osc} \exp(\beta) \approx 5.5Hz \quad (2.55)$$

Nous remarquons que la fréquence f_0 estimée est très proche de la fréquence des oscillations f^{osc} ce qui peut expliquer pourquoi la compétition entre floculation et cisaillement est aussi intense dans notre système. Ce faible écart se traduit par le fait qu'une faible énergie mécanique transmise suffit pour surpasser le puit du potentiel d'interaction et ainsi séparer deux particules au contact. Dans le cas d'un floc compact, pour le casser en deux selon un plan donné, toutes les liaisons physiques entre les particules qui se situent de part et d'autres du plan doivent se rompre en même temps. Ceci est improbable : notons P la probabilité qu'une liaison se casse, alors si le plan est composé de N liaisons la probabilité de le casser en deux est de l'ordre de P^N . Ce raisonnement explique les résultats issus de la Figure 2.24 : lorsque la reconstruction est entamée à γ^l avant d'être basculée à $\gamma^m > \gamma^l$, l'énergie mécanique n'est pas suffisante pour casser les flocs compacts qui ont pu être créés à γ^l . Ces flocs n'auraient pas pu se former si la reconstruction avait eu lieu depuis le début à γ^m , donc il en résulte une élasticité finale supérieure.

Ainsi nous avons validé le modèle lorsque E^* est fixe, maintenant nous allons essayer de le valider lorsque les expériences sont faites à amplitude γ fixée.

- Amplitude γ fixée :

Nous avons vu dans l'analyse précédente que l'évolution de $G(\tau^m)$ avec l'amplitude γ est cohérente avec le modèle proposé dans l'équation (2.44). Cette fois ci nous allons faire varier l'autre énergie caractéristique du système E^* . Pour cela nous allons reprendre les données expérimentales de la Figure 2.20. Nous gardons toujours l'hypothèse qu'à τ^m , nous sommes dans la situation où $f(\tau^m) = f^{osc}$ et cela se traduit par :

$$G(\tau^m(\gamma)) = \frac{E^*}{\beta a^3} \gamma^{-1} \quad (2.56)$$

C'est-à-dire que dans la situation où l'amplitude γ des oscillations est fixée alors on a la relation :

$$\frac{E^*}{G(\tau^m(\gamma))} = \beta a^3 \gamma^{-1} = \beta^* \approx 3.10^{-23} \quad (2.57)$$

Ainsi on s'attend à ce que la quantité $\frac{E^*}{G(\tau^m(\gamma))}$ soit constante (l'évaluation numérique est basé la valeur de β trouvée sur la Figure 2.28. Les valeurs calculées sont données dans le tableau 2.2, où nous observons peu d'écart significatif entre les valeurs calculées pour les différents E^* . Ce résultat peut

E^*	15.3	16.3	17.3	18.2	21.9	25.0
$\frac{E^*}{G(\tau^m(\gamma))}$	3.7e-23	4.2e-23	4.5e-23	4.5e-23	4.9e-23	5.5e-23

Table 2.2: Evaluation du rapport $\frac{E^*}{G(\tau^m(\gamma))}$ en fonction de E^*

s'expliquer par le fait que nous avons observé une faible dépendance de G'_m en fonction de la salinité, même si nous avons observé une faible tendance à l'augmentation de ce module avec E^* . Ainsi le rapport de ces deux quantités est faiblement croissant avec E^* . Les ordres de grandeur sont cohérents avec la valeur de β estimée de l'analyse à E^* fixée. La relative constante de ce rapport nous conforte dans l'utilisation de ce modèle.

On peut maintenant se demander si ce modèle est capable d'estimer le temps τ^m pour lequel on arrive au maximum d'élasticité. On sait qu'au temps τ^m , si l'amplitude γ est constante alors le rapport $\frac{E^*}{G(\tau^m(\gamma))} \approx \beta^*$. Or nous avons vu dans la Figure 2.26 que la cinétique de floculation au temps courts était dépendante de E^* . Ainsi à partir des pentes dG'/dt au temps court, on peut supposer que l'ordre de grandeur de $G'(\tau^m)$ est $dG'/dt \cdot \tau^m$. Par conséquent, on s'attend à ce que les temps τ^m mesurés expérimentalement pour différentes valeurs de E^* vérifient la relation suivante :

$$\frac{E^*}{G(\tau^m(\gamma), E^*)} = \text{Constante} \quad (2.58)$$

$$G(\tau^m(\gamma), E^*) \propto E^* \quad (2.59)$$

$$\frac{dG'}{dt}(E^*)\tau^m \propto E^* \quad (2.60)$$

$$\tau^m \propto \frac{E^*}{\tilde{G}(E^*)} \text{ où } \tilde{G} = \frac{dG'}{dt} \quad (2.61)$$

Ainsi si le modèle et les hypothèses associées sont exactes, alors le temps caractéristique τ^m devrait être proportionnel à la quantité E^*/\tilde{G} . Pour vérifier cela,

nous avons tracé les τ^m obtenus lors des expériences de la Figure 2.20 en fonction de E^*/\tilde{G} , et les résultats sont visibles sur la Figure 2.29.

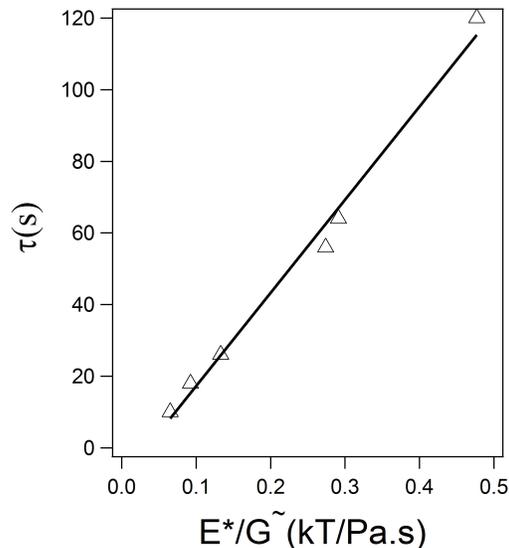


Figure 2.29: τ^m en fonction de $E/\tilde{G}_{exp}(E^*)$ d'après les données expérimentales de la Figure 2.20

Nous avons bien vérifié la relation attendue, car on observe une relation linéaire entre les quantités τ^m et E^*/\tilde{G} .

2.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié la rhéologie d'une suspension concentrée de silice dans l'eau dont les interactions électrostatiques sont écrantées par un ajout d'ions dans l'eau. Nous avons observé que lorsque la suspension est préalablement cisailée très fortement, puis autorisée à récupérer sous faible cisaillement, l'augmentation du module élastique G' n'était pas monotone. En effet ce module élastique passe par un maximum au cours de son augmentation pour ensuite atteindre un palier. Nous avons montré que la cinétique d'évolution du module élastique était contrôlée à la fois par l'amplitude et le potentiel d'interaction. Nous avons construit un modèle expliquant ce phénomène en terme de compétition entre les mécanismes de floculations et de rupture d'agrégats sous écoulement. La confrontation de notre modèle avec les données expérimentales sous réserve des hypothèses utilisées, semble confirmer que le système est contrôlé par la valeur relative de l'énergie mécanique disponible

et la profondeur du puits du potentiel d'interaction entre les particules. En effet, l'énergie mécanique ne peut être transmise que s'il y a un support pour la transmettre au système. Ainsi le réseau interne se construit dans un premier temps jusqu'à être suffisamment solide pour permettre de transmettre l'énergie disponible et donc casser certaines liaisons, puis nous atteignons 'in fine' un équilibre entre rupture et floculation.

Ce travail ouvre de nouvelles perspectives dans l'étude de la thixotropie, la principale innovation de ce travail étant l'étude de la récupération de la structure sous oscillation. L'évolution non monotone du module élastique laisse penser que certaines microstructures d'une suspension ne sont accessibles que sous écoulement et qu'elles présentent une sur-élasticité.

Chapitre 3

Jets de suspensions concentrées

3.1 Introduction

Dans cette dernière partie, nous allons nous intéresser aux écoulements de suspensions très concentrées. Nous avons déjà discuté le fait qu'une suspension très concentrée n'est pas newtonienne puisque sa viscosité est dépendante du taux de cisaillement. En particulier, lorsque sa fraction volumique ϕ est suffisamment élevée, elle devient rhéoépaississante à fort taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Le taux de cisaillement critique au delà duquel la suspension est rhéoépaississante diminue lorsque ϕ augmente. A cette

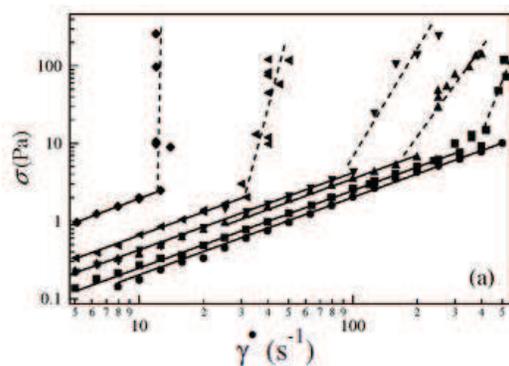


Figure 3.1: Contrainte en fonction du taux de cisaillement pour des particules de silice rugueuses $\phi = 40.5\%$; 41.5% ; 42.5% ; 43% ; 43.5% ; 45.5% de gauche à droite. Données de Lootens et al [71]

transition, la suspension devient dilatante [71] [72]. Cela se traduit par l'apparition de fortes valeurs des différences de contraintes normales $N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$ et $N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33}$ mesurées en géométrie cône-plan (N_1) et plan-plan ($N_1 - N_2$) [73]. Cette dilatance est due à la contribution des particules à la contrainte à l'intérieur du système. Elle est

compensée par l'incompressibilité du fluide suspendant, dont la pression équilibre la pression des particules $P(\dot{\gamma}) = -\Pi^P(\dot{\gamma})$ [74] [75]. En surface, l'équilibre ne peut plus être assuré par une dépression de la phase suspendante, mais par une force capillaire : on observe que le volume occupé par les particules augmente; la surface devient rugueuse et ce sont des ménisques entre les particules qui maintiennent la cohésion de la suspension [72]. En conséquence, la dilatance de la suspension se manifeste par des phénomènes qui ne sont observables qu'en présence d'une surface libre : non seulement la rugosité, mais également la fracturation.

Pour nos expériences avec surface libre, nous avons choisi de regarder comment se comporte un jet de suspension concentrée. Les difficultés expérimentales des expériences de pompage de suspensions rhéoépaississantes sont bien connues, mais en choisissant astucieusement la différence de pression ainsi que le diamètre de sortie, nous allons montrer qu'il est possible de créer un jet de suspension concentrée. La physique des jets est un domaine de recherche très actif dans la physique des liquides [76]. Elle se caractérise par la richesse des formes de jets observables qui sont fonction de paramètres physico-chimiques tels que la viscosité, la vitesse du jet ou encore la tension de surface. Les jets de suspension sont un domaine riche du point de vue industriel, par exemple, dans le cas de l'impression, le contrôle du jet est une nécessité pour obtenir une impression de qualité. Nous pouvons également imaginer des développements futurs pour des jets de matériaux plus concentrés comme le montrent les récents projets d'impressions 3D de matériaux cimentaires.

Avant de discuter de nos résultats expérimentaux, nous allons faire une brève introduction sur les expériences de suspensions concentrées avec une surface libre ainsi que sur la physique des jets.

3.1.1 Écoulement de suspensions concentrées avec surface libre

Dans ce paragraphe, nous allons passer en revue différentes expériences avec une surface libre dans le but de montrer la faisabilité, l'intérêt et les résultats de ce genre d'expériences.

Écoulement avec surface libre d'un fluide à seuil

Coussot et al [77] ont étudié l'écoulement d'un fluide non-newtonien avec une surface libre. Pour cela ils ont déposé un échantillon de fluide à seuil au sommet d'un plan incliné. Un fluide à seuil est caractérisé par une contrainte seuil σ_y nécessaire pour mettre le fluide en mouvement. Si la pente ou l'épaisseur de fluide initiale est suffisante

pour surpasser la contrainte seuil, alors le fluide se met à couler. Les auteurs ont montré qu'au dessus d'une certaine pente critique (pour une épaisseur de fluide donnée) le phénomène de réjuvenation par le cisaillement l'emporte sur le vieillissement : ainsi une fois que le fluide se met à couler la viscosité diminue et donc il coule encore plus vite et loin. Ce phénomène est illustré sur la Figure 3.2, et ces résultats ont permis de prouver que contrairement à certaines hypothèses sur les fluides à seuil, la viscosité diverge de façon discontinue au voisinage de σ_y .



Figure 3.2: **(a)** Expérience d'écoulement d'un fluide à seuil sur une pente. **(b)** Longueur de l'écoulement en fonction du temps et comparaison (cercle) avec le modèle pour lequel la viscosité varie de façon continue au voisinage de σ_y [77]

Les auteurs font le parallèle entre leurs expériences et le phénomène d'avalanche connu dans les milieux granulaires, ce qui tend à confirmer la physique similaire et le lien entre suspension concentrée et milieu granulaire, que nous avons commencé à discuter lors de l'introduction à propos de la dilatance qui est un phénomène connu des milieux granulaires.

Pour nos systèmes, il est possible de rentrer dans le régime rhéoépaississant : on peut imaginer un blocage de la suspension au cours de l'écoulement conduisant à l'arrêt de celui-ci. Ce genre d'expérience n'a pas été réalisé à notre connaissance dans ce type de géométrie.

Le phénomène de fracture

Lorsque l'on soumet un fluide ou un solide à une contrainte constante ils vont réagir différemment : le premier va se déformer continûment tandis que le second va se déformer une fois pour toute. En revanche lorsque la contrainte devient trop grande le fluide et le solide vont se fracturer : pour le premier cela va se traduire cela par des bulles de cavitation [78] tandis que des fractures vont grossir dans le solide [79]. Dans le cas de suspensions concentrées, lorsque le taux de cisaillement est suffisamment élevé pour rentrer dans le régime rhéoépaississant, la suspension passe d'un état liquide

à un état quasi-solide. On peut donc s'attendre à des fractures. Roché et al [80] ont étudié l'impact d'un objet en chute libre dans un bain composé d'une suspension rhéoépaississante de fécule de maïs. Ils ont effectivement observé des fractures autour de l'impact (Figure 3.3) et ont montré expérimentalement que le nombre de cracks (N_c) et leur longueur (L_c) étaient essentiellement contrôlés par l'épaisseur (h) et la fraction volumique de la suspension.

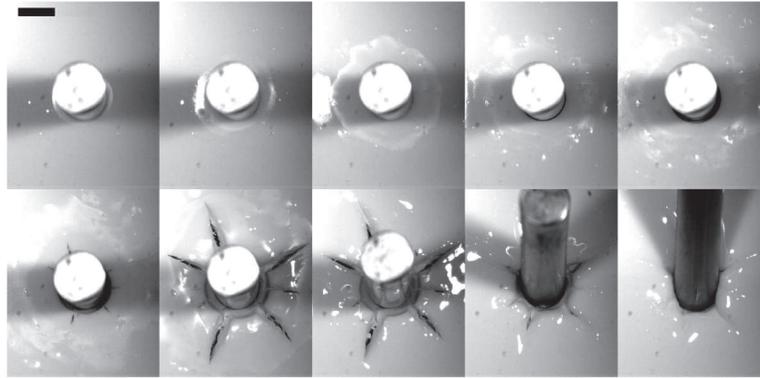


Figure 3.3: Visualisation de la fracture d'une suspension de fécule de maïs après l'impact d'un objet en chute libre [80].

Contrairement au solide une fois que la fracture a fini de se propager il est possible pour la suspension de reprendre son état initial après un certain temps. Le phénomène de fracturation est gouverné par l'énergie apportée au système sous forme d'énergie potentielle. Les auteurs ont montré que l'énergie $E_s \approx 2N_c L_c h \sigma^*$ nécessaire à la formation des fractures est très inférieure à l'énergie potentielle minimum de l'objet en chute libre E_f pour commencer à observer une fracture.

Ils ont conclu que la plupart de l'énergie apportée au système est dissipée par la viscosité, la solidification de la suspension ou encore stockée sous forme d'énergie élastique durant la pénétration de l'objet et l'ouverture des fractures. La vitesse de progression d'une fracture peut être estimée par la relation $v_{front} = (d/\delta)U$ [81] où d est la taille des particules, δ la distance interparticulaire et U la vitesse de l'objet. En conclusion, il est possible de créer des fractures dans une suspension rhéoépaississante mais l'énergie à apporter est très grande car elle est d'abord dissipée par la viscosité ou utilisée pour solidifier la suspension.

Réponse à un écoulement élongationnel

Il existe deux façons de solliciter un fluide: le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ utilisé lors des expériences de rhéologie en cisaillement et le taux d'élongation $\dot{\epsilon}$ qui est utilisé lors des expériences d'élongation. Lors d'une expérience en élongation, on place le fluide entre deux plaques et l'on tire l'une par rapport à l'autre de façon à cisailier élongationnellement le fluide. On définit alors $\dot{\epsilon} = L^{-1}(dL/dt)$ où L est la distance entre les plaques. Si le fluide est newtonien alors la viscosité élongationnelle η_e est liée à la viscosité de cisaillement η_s par la relation $\eta_e = 3\eta_s$. Mais pour les fluides non-newtoniens la situation est plus complexe par exemple pour une solution de polymères η_s peut diminuer avec $\dot{\gamma}$ alors que dans le même temps η_e va augmenter avec $\dot{\epsilon}$ [82]. On peut alors s'interroger sur la façon dont une suspension concentrée va répondre à un écoulement élongationnel.

Smith et al [72] ont regardé la réponse d'une suspension de PMMA à $\phi \approx 0.6$ à un écoulement élongationnel. Ils ont montré l'existence de 3 régimes : l'un à faible $\dot{\epsilon}$ où au fur et à mesure de l'expérience l'épaisseur de la colonne s'amincit jusqu'à éventuellement rompre, l'un à fort $\dot{\epsilon}$ où la colonne de fluide se casse comme un solide puis relaxe lentement et un régime intermédiaire où une fracture commence à apparaître puis juste avant la rupture on retrouve le filament observé à faible $\dot{\epsilon}$. Les gammes de $\dot{\epsilon}$ pour lesquelles on observe les différents régimes sont très ϕ dépendantes tout comme la forme observée dans le régime intermédiaire. Les auteurs ont montré le rôle de la dilatance (l'augmentation du volume d'un cluster sous cisaillement pour permettre l'écoulement) dans la création de la fracture, bien que l'on ait une surface libre, en regardant l'état de surface de la colonne de liquide (Figure 3.4).

Ils ont également montré la corrélation entre le taux de cisaillement critique d'apparition du régime rhéoépaississant et l'apparition du régime de fracture en élongation, montrant donc que la physique de jamming sous élongation est liée au rhéoépaississement.

Roché et al [83] ont aussi étudié comment une suspension de fécule de maïs réagit à une élongation. L'expérience consiste à laisser s'écouler une goutte de suspension et à regarder la dynamique d'amincissement de la colonne de fluide. Ils ont montré que selon ϕ il existe 3 régimes d'amincissements : à faible concentration $\phi < 29wt\%$ le régime non-visqueux, puis pour $29wt\% < \phi < 33wt\%$ le régime visqueux et enfin pour $\phi > 33wt\%$ le régime viscoélastique (Figure 3.5). Le régime correspondant à fort ϕ (celui où le rhéoépaississement est le plus susceptible d'exister) est caractérisé

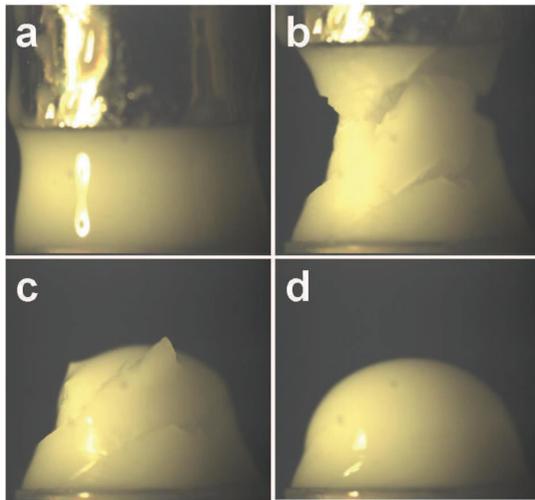


Figure 3.4: Les différentes étapes de la fracture d'une suspension de PMMA $\phi \approx 0.6$ à un écoulement élongationnel élevé de façon chronologique de a) vers d). Noter le passage d'un état de surface brillant à mat caractéristique de la dilatance [72].

par une viscoélasticité de la suspension que les auteurs expliquent par l'apparition d'une force normale $N_1 > 0$. Il n'y a pas de corrélation avec l'apparition du caractère rhéoépaississant qui se passe un ordre de grandeur plus haut en $\dot{\gamma}$.

Les deux expériences de Smith (dans le régime à faible $\dot{\epsilon}$ et ϕ élevée) et Roché ont montré la viscoélasticité de la suspension en regardant la façon dont un filament de fluide remonte de façon élastique après la séparation (Figure 3.5). On peut donc supposer qu'il existe des valeurs de cisaillement $\dot{\gamma}_1^c < \dot{\gamma}_2^c$ responsables respectivement de l'apparition de la viscoélasticité (contrôlée par $N_1 > 0$) et de la rupture (contrôlée par le rhéoépaississement) d'une suspension rhéoépaississante.

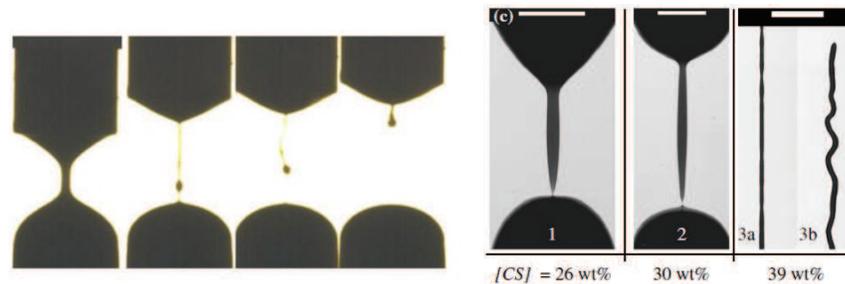


Figure 3.5: **Gauche:** Remontée élastique d'un filament d'une suspension de PMMA [72]. **Droite:** Les 3 régimes d'amincissement d'une suspension de fécule de maïs (régime viscoélastique toute à droite)roche2011heterogeneity

Roché et al [83] se sont particulièrement intéressés à ce régime viscoélastique et ont imagé le filament de suspension juste avant la rupture. En effet, ils ont observé des instabilités de surface qui ne peuvent pas être expliquées par la capillarité. Ils ont mis en évidence la coexistence le long du filament, de zones bloquées et de zones fluides, comme nous pouvons le voir sur la Figure 3.6. Cela montre la non homogénéité d'un tel filament de suspension rheoépaississante, ce qui suggère d'importantes fluctuations de fraction volumique locale. Ces observations rejoignent l'hypothèse d'auto-dilution, mécanisme également cité par Smith, initialement décrit et montré expérimentalement par Haw [84].

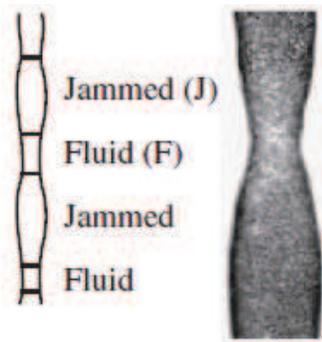


Figure 3.6: **Gauche:** Schéma expliquant la coexistence de zone bloquée (jammée) et fluide le long du filament . **Droite:** Image d'une telle instabilité [83]

3.1.2 Physique des jets

Nous avons vu que l'écoulement élongationnel de suspensions concentrées rheoépaississantes présente une physique intéressante. Nous allons dans cette partie regarder succinctement la physique des jets pour regarder la faisabilité d'un jet de suspensions concentrées. Ce type de jets pourrait présenter une physique nouvelle, puisqu'il y aurait à la fois un cisaillement à l'orifice de sortie du jet et une partie élongationnelle due à l'affinement du jet au cours de sa descente.

Eggers et Villermaux [85] ont écrit une revue très complète sur la physique des jets. En ce qui concerne les fluides non-Newtoniens, il apparaît qu'uniquement les fluides rhéofluidifiants ont fait l'objet de quelques études poussées, tandis que les fluides rhéoépaississants ne sont même pas mentionnés. Dans la partie perspective de l'article, les auteurs écrivent que "La rhéologie extensionnelle des suspensions concentrées, en particulier, n'est pas comprise. La dynamique des jets pourrait fournir un terrain de test idéal". Bien que cet article soit paru quelques années avant les travaux de Roché

CHAPITRE 3. JETS DE SUSPENSIONS CONCENTRÉES

et Smith qui ont commencé à étudier le sujet, il est intéressant de voir que la physique des jets de suspensions concentrées est une physique non-étudiée jusqu'à présent.

Comme nous l'avons décrit dans l'introduction de ce chapitre, la physique des jets est contrôlée par plusieurs paramètres physicochimiques. Ici nous allons brièvement présenter l'influence des paramètres physico-chimiques pertinents pour notre étude :

- **Effet de la vitesse du jet :** La vitesse du jet est un paramètre très important lors de l'étude des jets. En effet selon la vitesse imposée en sortie de l'orifice, nous pouvons par exemple observer des gouttes si la vitesse est faible ou des sprays dans le cas où la vitesse est très élevée. Clanet et Lasheras [86] ont étudié la transition entre les régimes de dripping (goutte qui se forme près de l'orifice de sortie) et de jetting (goutte qui se forme loin de l'orifice de sortie) et ont construit un modèle permettant d'estimer la vitesse critique de transition en fonction des autres données du problème.
- **Effet de la viscosité :** En plus de son caractère rhéoépaississant à haut $\dot{\gamma}$ une suspension concentrée est caractérisée par une viscosité plateau élevée. Les 'jets' de miels ont fait l'objet d'études en particulier en ce qui concerne l'enroulement du jet au contact d'une surface (Figure 3.7). Ce phénomène est à l'origine de nombreux travaux de l'équipe de Bonn ([87], [88]..). En particulier ils ont montré l'existence de 4 régimes d'enroulement selon la hauteur de chute du miel (H): un régime purement visqueux à H faible, puis un régime gravitationnel quand H augmente, un régime pendulaire où ont lieu des résonances et enfin à H élevée un régime purement inertiel.

Il a été également observé que les jets visqueux étaient plus fins que les jets non

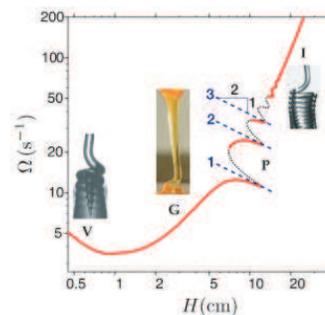


Figure 3.7: Fréquence d'enroulement du miel en fonction de la hauteur du jet sur une surface plane

visqueux [85] .

- **Effet de la tension de surface :** La tension de surface (σ^*) est également connue pour jouer un rôle primordial dans l'étude des jets à cause de la présence d'une surface libre [89]. La tension de surface permet par exemple d'expliquer pourquoi un filet d'eau peut se transformer en gouttelettes dans certaines conditions en comparant la surface totale d'un cylindre de liquide (de rayon R et de longueur L) à la surface totale de n gouttelettes (de rayon r) de volume total identique :

$$\text{La conservation du volume nous dit que : } \pi R^2 L = n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (3.1)$$

$$\text{Le rapport des surfaces s'écrit : } \frac{S_n}{S_0} = \frac{n \cdot 4\pi r^2}{2\pi R L} = \frac{3R}{2r} \quad (3.2)$$

Ainsi dès que $r > 3/2R$, il est moins coûteux en énergie de surface de séparer la colonne de fluide en gouttelettes. La tension de surface est également responsable d'instabilités de surface comme celle de Rayleigh-Plateau où un cylindre de liquide peut voir sa surface ondulée. En considérant une épaisseur au repos e_0 et une épaisseur perturbée $e(z) = e^* + \delta e \cos(qz)$, la conservation du volume permet d'écrire :

$$V_{reposit} = \iiint dz d\theta r dr = \pi e_0^2 L \quad (3.3)$$

$$V_{RP} = \iiint dz d\theta r dr = 2\pi \int dz (e^* + \delta e \cos(qz))^2 / 2 \quad (3.4)$$

$$= \pi (e^*)^2 L + \pi / 2 (\delta e)^2 L \quad (3.5)$$

Ainsi nous pouvons écrire que $(e^*)^2 = e_0^2 - (\delta e)^2 / 2$ et sous hypothèse que la perturbation est petite, ceci se simplifie en $e^* = e_0 - (\delta e)^2 / (4e_0)$. Ainsi l'épaisseur moyenne est plus faible dans l'état perturbé. En comparant l'énergie de surface entre les deux situations sur une longueur d'onde, le calcul mène à :

$$\Delta E = \frac{1}{4} \sigma^* \frac{\delta e^2}{e_0} 2\pi \lambda (q^2 e_0^2 - 1) \quad (3.6)$$

C'est-à-dire que toutes les longueurs d'ondes plus grandes que le périmètre du cylindre de départ entraînent une diminution de l'énergie. Le système va néanmoins privilégier une longueur d'onde parmi toutes celles disponibles.

Nous allons dans nos expériences voir les différents impacts de ces paramètres sur les jets de suspensions concentrées.

3.1.3 Jet de suspensions très concentrées: pourquoi et comment?

Seuls les jets purement visqueux ou rhéofluidifiants ont été étudiés en détail. En effet il est très délicat de faire un jet de suspension rhéoépaississante à cause de la facilité de celle-ci à bloquer dans le conduit. L'idée de ce travail est d'utiliser le jet le plus simple possible, celui dans un entonnoir avec un diamètre de sortie suffisamment large pour permettre au jet concentré de s'écouler. On peut ainsi espérer atteindre des vitesses très supérieures à celles des expériences de Roché et peut-être observer des phénomènes qui se rapprochent de ceux de Smith, en contrôlant tous les paramètres physiques comme la pression et la hauteur de chute. Pour ignorer les effets uniquement dus à la viscosité que nous avons décrits, nous allons faire le maximum pour que le jet rompe avant d'atteindre une surface. Ainsi nous serons dans les conditions d'étude d'un jet gravitationnel de suspensions concentrées proche du régime rhéoépaississant.

Nous avons choisi d'étudier l'écoulement d'un fluide à travers un orifice. La principale difficulté de mener une telle expérience à ϕ élevée réside dans le fait de permettre à la suspension de s'écouler sans la bloquer. Nous avons du prendre le parti de laisser le fluide s'écouler dans un entonnoir sous l'effet de la gravité. La différence de pression entre le haut et le bas de l'entonnoir ($h = 5.10^{-2}m$, c'est-à-dire $\Delta P = \rho gh \approx 500$ Pa) est suffisamment importante pour permettre l'écoulement tout en étant suffisamment faible pour ne pas bloquer les suspensions les plus concentrées et permettre leur étude. A faible fraction volumique nous nous attendons à retrouver les résultats issus de la bibliographie des fluides newtoniens, et à forte fraction volumique les comportements non-newtoniens risquent d'être exacerbés. L'objectif de cette étude est de réaliser un diagramme de phase en fraction volumique qui rende compte des différents régimes d'écoulement gravitationnel dans un entonnoir.

3.2 Expériences

Dans cette partie nous allons dans un premier temps décrire le protocole expérimental puis présenter les résultats sous forme d'un diagramme de phase que l'on remonte avec la fraction volumique ϕ . Lorsque nos observations sont similaires à celles décrites dans la bibliographie, nous allons les comparer à celle-ci. Nous nous efforcerons d'être le plus précis possible dans la description des phénomènes non répertoriés dans la bibliographie, pour ensuite proposer un modèle le plus complet possible.

3.2.1 Matériels et Méthodes

Pour cette série d'expériences nous avons utilisé des entonnoirs construits à l'aide d'une imprimante 3D [ref] dont la surface interne est plus lisse que la surface externe pour limiter les frottements entre la suspension et la matière plastique. L'utilisation d'une imprimante 3D permet d'obtenir des entonnoirs avec des diamètres de sortie contrôlés et de changer le diamètre tout en gardant les autres paramètres constants (hauteur , pente etc..). Nous allons pousser la précision en fraction volumique à 0.2% près, donc pour garantir la robustesse de nos mesures nous devons éviter l'évaporation du solvant. Pour cela les expériences seront menées dans une boîte à gants avec un taux d'humidité proche de 100%. Le jet sortant de l'entonnoir est filmé à l'aide d'une caméra rapide enregistrant 500 images par seconde, et la longueur du jet accessible par la caméra est de 9 cm à compter de la sortie de l'entonnoir.

Les particules utilisées sont des sphères de silice de diamètre $2\mu m$ (AngstromSphere 2um Silica Microspheres, Fiber Optic Center), c'est-à-dire à la limite du régime colloidal. Mais étant donnée la rapidité de nos mesures (moins d'une minute), nous pouvons considérer que la sédimentation n'a aucun rôle au cours de nos expériences d'écoulement. Ces billes sont ensuite dispersées dans de l'eau distillée dont le pH a été ajusté à 8 pour faciliter la redispersion. Selon la fraction volumique la préparation des échantillons est différente : dans le cas des fractions volumiques faibles ($\phi < 50\%$) l'échantillon est préparé la veille en mélangeant la quantité de silice et la solution à pH ajusté pour obtenir la fraction volumique cible. Le tout est ensuite mélangé au vortex et en utilisant une canne à ultrasons jusqu'à obtenir une solution homogène. Pour les fractions volumiques supérieures à 50%, nous avons préparé un grand échantillon à $\phi = 50\%$ et nous prélevons un volume de cette solution mère et une quantité de poudre à ajouter pour obtenir la fraction volumique ciblée dans deux tubes distincts. Les différents tubes sont placés dans la boîte à gants en vue de l'expérience du lendemain lorsque l'humidité aura atteint 100%. Ensuite avant chaque expérience l'échantillon est préparé, mélangé au vortex et homogénéisé

CHAPITRE 3. JETS DE SUSPENSIONS CONCENTRÉES

à la canne à ultrasons. L'ensemble est ensuite versé dans l'entonnoir et le début de l'expérience se fait lorsque l'on retire le bouchon. Toutes les expériences ont été faites avec le même volume initial $V_0 = 10mL$ pour avoir une pression initiale identique.

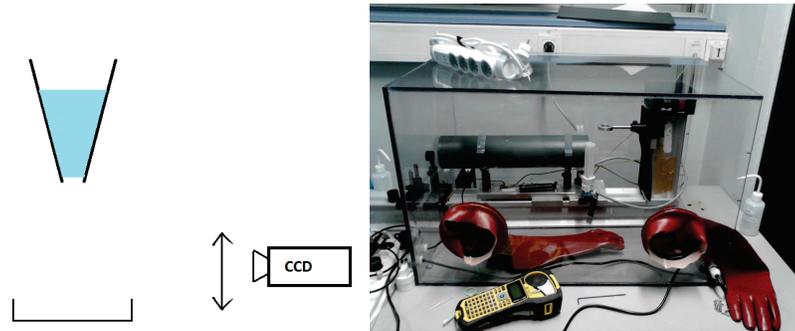


Figure 3.8: **Gauche:** Schéma de l'expérience d'écoulement. **Droite:** Photographie de la boîte à gants utilisée lors des expériences

L'optique mise en place est assez simple, le jet de silice très blanc est éclairé par deux lampes néon et nous imageons le jet sur fond noir, ainsi nous obtenons un très bon contraste pour nos jets. On utilise uniquement une lentille pour imager le jet (voir schéma de la Figure 3.8). La silice diffusant extrêmement bien, nous avons fait le maximum pour éviter la saturation de la caméra en réduisant le temps d'exposition de façon à avoir la meilleur image possible et faciliter le traitement d'image ultérieur.

Une fois les images enregistrées il faut alors les traiter. Le traitement d'image systématique est organisé de la façon suivante :

- Les images en noir et blanc au format .png sont importées sur le logiciel Matlab et converties sous forme de matrice où l'intensité lumineuse est codée via une valeur numérique entre 0(noir) et 255(blanc).
- L'image est de largeur la et de longueur l , où la longueur est prise selon la direction du jet. Nous avons obtenu la trajectoire du jet en cherchant, pour chaque pixel le long de la longueur, où se situe le maximum d'intensité.
- Pour chaque pixel le long du jet, nous avons déterminé l'épaisseur du jet en cherchant les pixels d'intensité proche du maximum d'intensité. Nous avons trouvé qu'expérimentalement un seuil de 80% donne de bons résultats. Ainsi nous obtenons l'enveloppe à gauche et à droite du jet.

CHAPITRE 3. JETS DE SUSPENSIONS CONCENTRÉES

- Nous avons affiné la trajectoire du jet à partir de l'étude de l'enveloppe (point précédent) en calculant le milieu de l'enveloppe pour chaque position.

Les différentes étapes de ce traitement d'image sont données dans la Figure 3.9. Ce

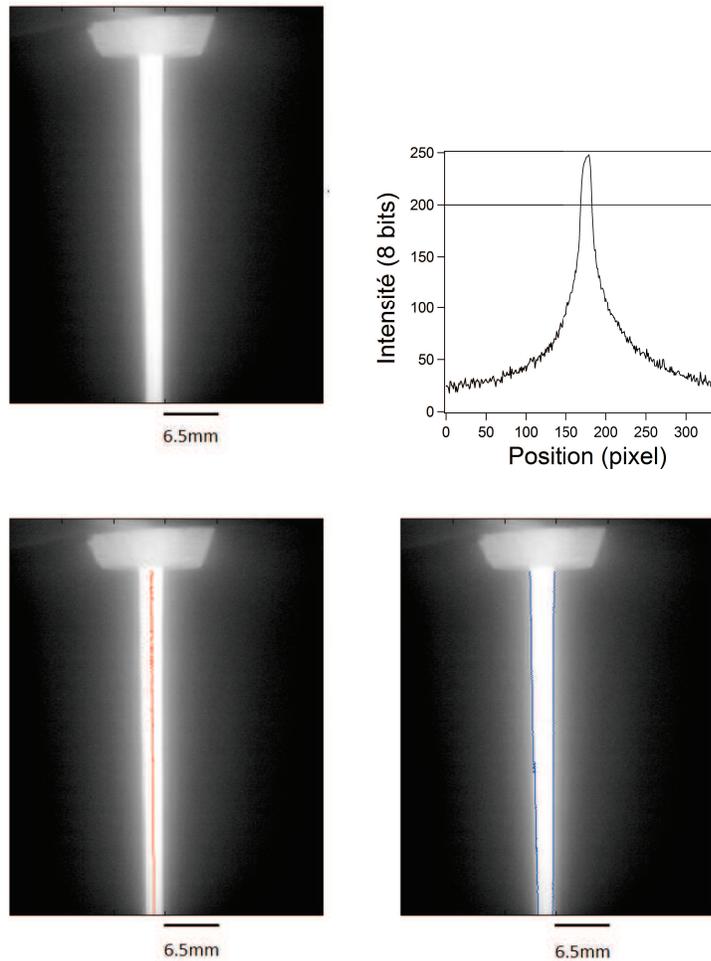


Figure 3.9: **En haut à gauche:** Image brute **En haut à droite:** Profil d'intensité en fonction de la position selon une ligne horizontale **En bas à gauche:** Détection du centre du jet **En bas à droite:** Détection du contour du jet

traitement d'image nous permettra de suivre l'évolution de la forme du jet en fonction de la fraction volumique.

3.2.2 Les paramètres physico-chimiques dépendants de la fraction volumique ϕ

Nous allons effectuer une étude en fraction volumique, mais au cours de l'augmentation de celle-ci il est possible que des paramètres physico-chimiques contrôlant l'expérience puissent varier.

La densité ρ

Au fur et à mesure que la fraction volumique ϕ augmente la densité de la suspension va augmenter à cause de la différence de densité entre l'eau distillée $\rho_{eau} = 1000kg.m^{-3}$ et la silice $\rho_{Si} = 2000kg.m^{-3}$. La densité de la suspension pour une valeur de ϕ est une combinaison linéaire des deux densités présentées ci-dessus.

$$\rho(\phi) = \rho_{eau} + \phi(\rho_{Si} - \rho_{eau}) \quad (3.7)$$

Il faut garder à l'esprit que cela va également augmenter la pression qui est proportionnelle à la densité.

La viscosité dynamique η

Comme nous l'avons discuté dans le chapitre 1, la viscosité au repos d'une suspension augmente avec la fraction volumique ϕ et diverge au voisinage de ϕ^m . Comme dans le premier chapitre nous allons supposer une loi de Krieger-Dougherty pour estimer l'évolution de la viscosité avec ϕ .

$$\eta(\phi) = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi^m}\right)^{-\frac{5}{2}\phi^m} \quad (3.8)$$

Il faut aussi se rappeler que le taux de cisaillement nécessaire pour entrer dans le régime rhéoépaississant diminue avec la fraction volumique. Il est possible d'atteindre des viscosités très élevées au cours de nos expériences à cause du rhéoépaississement.

La tension de surface suspension/air σ

Un jet est un écoulement qui présente une surface libre, ainsi la tension de surface entre la suspension et l'air va jouer un rôle important dans le comportement du jet. La valeur de la tension de surface entre l'eau et l'air est connue et vaut $\sigma_{e/a} = 72mN.m^{-1}$. L'absence de données bibliographiques pour une suspension de silice, nous a contraint à mesurer expérimentalement l'évolution de la tension de surface $\sigma_{s/a}(\phi)$. La mesure a été effectuée avec un tensiomètre à suspension de goutte (voir Figure 3.10).

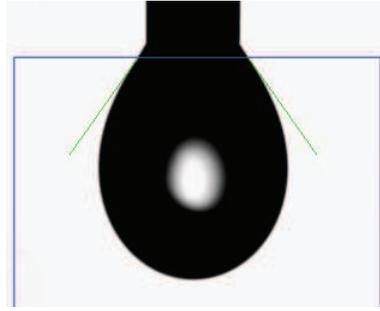


Figure 3.10: Profil d'une goutte d'eau distillée au bout d'une seringue, l'écriture de l'équilibre d'une tranche horizontale de la goutte entre son poids et la tension de surface permet de calculer la tension de surface σ

Nous avons effectué la mesure pour des fractions volumiques $\phi=5\%$, 10% , 20% , 30% , 40% et 50% . Nous n'avons pas observé de changement significatif de la valeur de la tension de surface avec la fraction volumique. Ainsi dans la suite de ce chapitre, nous allons considérer que la tension de surface est constante :

$$\sigma_{s/a}(\phi) = \sigma^* = 72mN.m^{-1} \quad (3.9)$$

3.2.3 Les nombres adimensionnés pertinents

En règle générale, les études de physique des fluides sont gouvernées par l'utilisation de nombres adimensionnés qui renseignent sur l'importance relative de deux contributions. Ces nombres sont évalués en loi d'échelle c'est-à-dire en considérant une vitesse caractéristique U , une longueur caractéristique a , ainsi que les paramètres physico-chimiques décrits ci-dessus que sont la densité ρ , la viscosité η ainsi que la tension de surface σ^* .

- La longueur caractéristique a retenue est le rayon de l'entonnoir.
- La vitesse caractéristique U retenue est la vitesse moyenne de l'écoulement en sortie de l'entonnoir. Elle a été déduite du temps nécessaire pour vider l'entonnoir τ en écrivant la relation suivante sur le débit $Q = V_0/\tau = U\pi a^2$.

Le jet s'écoule uniquement sous l'effet de la gravité. Nous pouvons donc lister les 4 forces qui sont potentiellement mises en jeu au cours de l'expérience :

- Les forces inertielles dues à la vitesse non-nulle du jet.
- Les forces visqueuses dues à la viscosité non-nulle de la suspension.
- Les forces dues à la tension de surface.

- Les forces dues à l'effet de la gravité.

Les vitesses étant élevées nous allons comparer chacune des autres forces à l'inertie, et ainsi connaître leur importance relative.

Le nombre de Reynolds Re

Le nombre de Reynolds permet de comparer le poids relatif des forces inertielles et des forces visqueuses. Un nombre de Reynolds très grand devant 1 ($Re \gg 1$) signifie que l'on peut ignorer l'effet de la viscosité.

$$Re = \frac{\text{Inertie}}{\text{Viscosité}} = \frac{\rho U a}{\eta} \quad (3.10)$$

Le nombre de Froude Fr

Le nombre de Froude permet de comparer le poids relatif des forces inertielles et des forces dues à la gravité. Un nombre de Froude très grand devant 1 ($Fr \gg 1$) signifie que l'on peut ignorer l'effet de la gravité.

$$Fr = \frac{\text{Inertie}}{\text{Gravité}} = \frac{U^2}{ga} \quad (3.11)$$

Le nombre de Weber We

Le nombre de Weber permet de comparer le poids relatif des forces inertielles et des forces dues à la tension de surface entre la suspension et l'air. Un nombre de Weber très grand devant 1 ($We \gg 1$) signifie que l'on peut ignorer l'effet de la tension de surface.

$$We = \frac{\text{Inertie}}{\text{Surface}} = \frac{\rho U^2 a}{\sigma^*} \quad (3.12)$$

Ces nombres vont drastiquement changer avec la fraction volumique ϕ . En effet, étant donnée la construction de l'expérience qui laisse la suspension s'écouler librement sous l'effet de la gravité, au fur et à mesure que ϕ va augmenter la viscosité η va croître et par conséquent les vitesses U vont diminuer.

Evolution de ces nombres adimensionnés avec la fraction volumique ϕ

. Comme il a été expliqué précédemment nous avons pu déterminer expérimentalement les valeurs de σ^* et de la vitesse U pour toutes nos expériences. Ainsi nous pouvons estimer les nombres adimensionnés pour toutes nos expériences : il faut garder à l'esprit que la valeur de la viscosité est seulement déduite d'une loi de Krieger-Dougherty. Les résultats expérimentaux pour ces nombres adimensionnés sont donnés dans la

Figure 3.11.

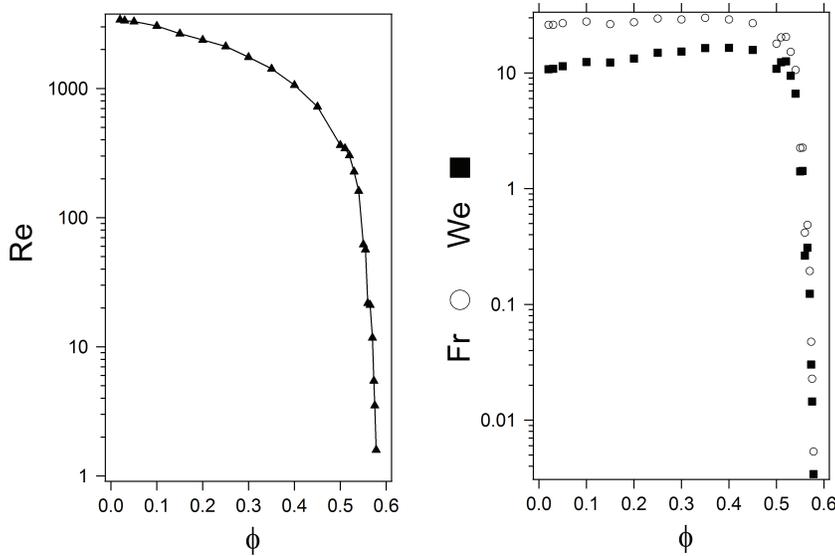


Figure 3.11: **Gauche:** Mesures expérimentales de Re en fonction de ϕ . **Droite:** Mesures expérimentales de Fr et We en fonction de ϕ

Nous pouvons observer sur la partie gauche de la Figure 3.11 que le nombre de Reynolds est très grand devant 1 pour les faibles fractions volumiques puis qu'il diminue très rapidement pour chuter autour de 10 aux fortes fractions volumiques. Dans nos calculs, la viscosité η a été déduite au repos et par conséquent n'est pas valable pour les hautes fractions volumiques puisque nous ne prenons pas en compte le caractère rhéoépaississant dans cette évaluation du nombre de Reynolds Re . Néanmoins pour $\phi < 50\%$ les forces visqueuses sont négligeables devant l'inertie du jet. Pour les nombres de Froude et de Weber nous pouvons observer qu'avant $\phi = 50\%$ ils sont supérieurs à 10 et donc que l'inertie domine, puis ces nombres chutent brutalement pour devenir plus petits que 1 pour $\phi > 55\%$.

Ainsi après ces estimations des nombres adimensionnés pertinents pour nos expériences, nous pouvons en conclure que :

- Pour $\phi < 50\%$ nous avons estimé que Re , We et $Fr \gg 1$. L'inertie l'emporte devant toutes les autres forces mises en jeu, nous sommes dans un régime purement inertiel. Nous sommes également dans un régime où le rhéoépaississement est négligeable : on devrait retrouver des résultats proches de ceux de la bibliographie pour les fluides newtoniens en régime inertiel.

- Pour $\phi > 50\%$ nous avons estimé que We et $Fr \gg 1$ et $Re > 1$. Nous ne pourrions plus négliger les effets de surface qui risquent de déformer le jet et les effets de la gravité. En revanche l'inertie et les forces visqueuses sont négligeables.
- Pour $\phi \rightarrow \phi^m$ les forces visqueuses risquent de dominer toutes les autres forces étant donnée la divergence de la viscosité avec le rhéoépaississement. Nous sommes dans la gamme de fraction volumique pour laquelle l'estimation des nombres adimensionnés est la moins précise à cause de l'indétermination de la viscosité réelle, mais également des temps d'expériences plus longs qui rendent l'estimation de la vitesse U plus compliquée.

3.2.4 Expériences réalisées

Comme nous l'avons vu, pour les fractions volumiques faibles jusqu'à $\phi < 50\%$ nous serons dans un régime purement inertiel où peu de modifications sont attendues donc l'étude en ϕ se fera par pas de 5%. Puis nous serons de plus en plus précis au fur et à mesure que l'effet de l'inertie s'estompe : tous les 1% jusqu'à $\phi = 55\%$, tous les 0.5% jusqu'à $\phi = 57\%$ et enfin tous les 0.25% jusqu'à ce que l'écoulement soit impossible. Expérimentalement, la suspension s'est arrêtée de s'écouler pour $\phi^l = 58\%$.

3.3 Diagramme de phases

Comme nous l'avons expliqué nous nous attendions à au moins 3 régimes : un régime purement inertiel/newtonien à faible ϕ , un régime avec domination des effets de surfaces et de la gravité et enfin peut-être un régime purement visqueux. En réalité nous avons observé 4 régimes différents dont un totalement inattendu à très hautes fractions volumiques.

3.3.1 Régime purement inertiel $\phi < 50\%$

Nous avons observé expérimentalement que pour $2\% < \phi < 50\%$ le comportement du jet était similaire à celui d'un jet inertiel Newtonien. Ce résultat est cohérent avec l'estimation des nombres adimensionnés où nous avons montré que pour les mesures à ces fractions volumiques le terme inertiel dominait tous les autres. L'écoulement de $V_0 = 10mL$ de suspension se fait en environ $\tau = 2s$ ce qui donne des vitesses en sortie d'entonnoir d'environ $U \approx 0.8m.s^{-1}$. Un exemple d'image enregistrée dans ce régime est donné dans la Figure 3.9.

Dans ce régime, très bien décrit dans la bibliographie [90], on observe que le jet s'amincit au fur et à mesure qu'il s'éloigne de l'orifice de sortie (voir partie gauche Figure 3.12).

Dans les calculs suivants, l'unique hypothèse à faire est que le nombre de Reynolds est très grand devant 1 ce qui a été confirmé expérimentalement. Nous pouvons alors appliquer le théorème de Bernoulli entre deux points A et B, où A se trouve au niveau de l'orifice et B et un point quelconque du jet se trouvant à la coordonnée z :

$$\frac{1}{2}\rho U_0^2 + \rho g z + P_A = \frac{1}{2}\rho U(z)^2 + P_B \quad (3.13)$$

En effectuant une approximation sur la courbure du jet, nous pouvons évaluer les termes de pression $P_A = P_0 + \sigma^*/a$ et $P_B = P_0 + \sigma^*/r(z)$, où P_0 est la pression ambiante dans la boîte et σ^* la tension de surface air/suspension déterminée expérimentalement. Alors il est possible de réécrire l'équation(3.13) :

$$\frac{1}{2}\rho U_0^2 + \rho g z + \sigma^*\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{r(z)}\right) = \frac{1}{2}\rho U(z)^2 \quad (3.14)$$

$$\frac{U(z)}{U_0} = \left[1 + \frac{2g}{U_0^2}z + \frac{2\sigma^*}{\rho U_0} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{r(z)}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

$$\frac{U(z)}{U_0} = \left[1 + \frac{2}{Fr} \frac{z}{a} + \frac{2}{We} \left(1 - \frac{a}{r(z)}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

Nous n'avons pas accès expérimentalement aux vitesses partout le long du jet, en revanche il est possible d'avoir accès au rayon tout le long du jet. Il vaut mieux réécrire l'équation(3.16) en utilisant la conservation du flux $\pi a^2 U_0^2 = \pi r(z)^2 U(z)^2$:

$$\frac{r(z)}{r_0} = \left[1 + \frac{2}{Fr} \frac{z}{a} + \frac{2}{We} \left(1 - \frac{a}{r(z)}\right)\right]^{-\frac{1}{4}} \quad (3.17)$$

On remarque que l'équation(3.17) couple les rayons $r(z)$, néanmoins une rapide évaluation des termes contrôlés par Froude (Fr) et Weber (We) nous permet de négliger le terme en We. En effet comme nous l'avons déterminé expérimentalement $We \approx 10$ et étant données les dimensions du jet nous pouvons estimer le terme $\frac{2}{We} \left(1 - \frac{a}{r(z)}\right) \approx 10^{-1}$, alors que pour $Fr \approx 25$, nous pouvons estimer que $\frac{2}{Fr} \frac{z}{a} \approx 1$. Finalement la réécriture de l'équation(3.17) en utilisant cette hypothèse conduit à :

$$\frac{r(z)}{r_0} = \left[1 + \frac{2}{Fr} \frac{z}{a}\right]^{-\frac{1}{4}} \quad (3.18)$$

Cette dernière équation est connue sous le nom d'équation de Weishbach [91]. En se servant de l'analyse d'image présentée précédemment nous pouvons déterminer expérimentalement $r(z)$. Pour améliorer la précision de l'analyse nous allons faire la moyenne de $r(z)$ sont plusieurs centaines d'images (2 secondes d'expérience permettent d'obtenir 1000 images).

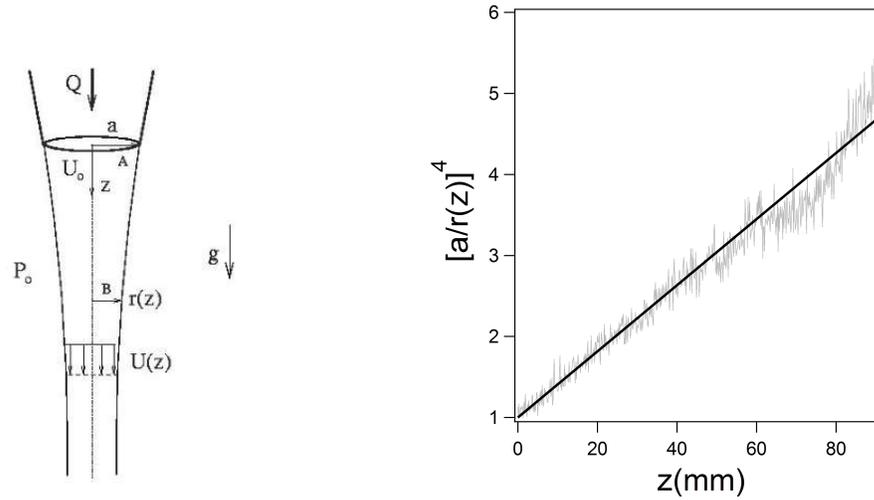


Figure 3.12: **Gauche:** Schéma explicatif du calcul menant à l'équation(3.17) **Droite:** Evolution du rapport $\left(\frac{a}{r(z)}\right)^4$ en fonction de l'altitude et le fit linéaire associé qui permet de déterminer Fr_e

Si l'hypothèse sur l'équation(3.16) menant à l'équation(3.17) est correcte alors la quantité $a^4/r(z)^4$ devrait être linéaire avec la côte z . Cette linéarité a été vérifiée pour toutes nos expériences, et un exemple est visible dans la Figure 3.12, où nous avons pu fitter linéairement nos données expérimentales. D'après l'équation(3.17), la pente associée à ce fit linéaire doit être égale à $2/(Fr.a)$. Ainsi nous avons deux moyens d'estimer le nombre de Froude Fr pour une expérience, l'un grâce aux lois d'échelle (Figure 3.11) que nous appelons (Fr_t) et l'autre grâce au fit linéaire de la quantité $a^4/r(z)^4$ que nous appelons (Fr_e) . Les valeurs de Fr déduites par ces deux méthodes sont données dans le tableau 3.1 pour les expériences réalisées à $\phi=2\%$, 3% , 5% , 10% , 15% , 20% , 30% , 35% , 40% , 45% et 50% .

$\phi(\%)$	2	3	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Fr_t	26.0	26.0	26.8	27.8	26.3	27.4	29.5	29.0	29.9	29.0	26.9	17.86
Fr_e	31	35	39	44	31	30	39	30	30	28	33	28

Table 3.1: Mesures de Froude à partir des lois d'échelle (Fr^t) et de la forme du jet (Fr^e) en fonction de ϕ .

Nous pouvons voir que excepté pour quelques ϕ il y a une très bonne corrélation entre les deux méthodes pour déterminer Fr . Nous en déduisons donc que la méthode utilisée pour fitter la forme du jet est correcte. Ainsi, cela signifie que l'hypothèse $Re \gg 1$ est

valable et, par conséquent, ce régime est purement inertiel : ni la gravité, ni la tension de surface ou la viscosité ne joue un rôle prépondérant. Cela a également permis de tester la robustesse de notre montage expérimental puisque nous avons retrouvé des résultats issus de la bibliographie (pour $\phi = 2\%$ nous pouvons supposer que le fluide se comporte quasiment comme un fluide newtonien).

3.3.2 Apparition des instabilités de Plateau-Rayleigh $50\% < \phi < 55\%$

Pour les fractions volumiques comprises entre $50\% < \phi < 55\%$ nous avons observé des instabilités de surface caractéristiques des instabilités de Plateau-Rayleigh (voir Figure 3.13). Ces instabilités commencent à apparaître lorsque les nombres adimensionnés Fr et We chutent brutalement tandis que $Re \gg 1$ d'après la Figure 3.11. Les nombres de Froude et de Weber varient de l'ordre de 10 au début des instabilités pour $\phi = 50\%$ jusqu'à de l'ordre de 1 pour $\phi = 55\%$. La chute brutale de ces deux nombres adimensionnés est logique puisqu'ils varient quadratiquement avec la vitesse U qui diminue avec la viscosité (et donc avec ϕ), d'autant plus rapidement que ϕ est élevée. Dans ce régime nous pouvons supposer que l'inertie, la tension de surface et la gravité jouent tous un rôle important dans la physique de ce jet.

En supposant une petite perturbation du rayon du jet de type $h(z) = h_0 + \epsilon \cos kz$, l'écriture de la conservation du volume total mène à une nouvelle valeur du rayon moyen du jet perturbé qui est inférieure à celle du jet non perturbé ($\tilde{h}) = h_0 - 4\epsilon^2/h_0$ (voir calcul dans l'introduction de cette partie). La différence d'énergie de surface entre l'état perturbé et l'état initial $\Delta E = E_0 \epsilon^2 / (4h_0^2) [(kh_0)^2 - 1]$ permet d'arriver à la conclusion de Plateau [92]: seul les modes dont la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$ sont plus grands que le périmètre du jet ont une énergie négative et sont donc instables.

La tension de surface n'étant plus négligeable devant l'inertie, les modes instables peuvent se développer. Certaines perturbations infinitésimales seront amplifiées et avec le comportement rhéoépaississant de plus en plus important au fur et à mesure que ϕ augmente, la fréquence de ces perturbations est susceptible d'augmenter avec ϕ à cause des contraintes plus fortes imposées au jet. Le modèle des instabilités de Plateau-Rayleigh explique comment ces perturbations infinitésimales peuvent se traduire en l'apparition d'ondes à la surface du jet (voir Figure 3.13). Pour écrire le rayon perturbé nous allons utiliser les notations suivantes :

$$\tilde{R} = R_0 + \epsilon e^{\omega t + ikz} \tag{3.19}$$

Pour la suite de la dérivation plusieurs hypothèses seront nécessaires pour retrou-

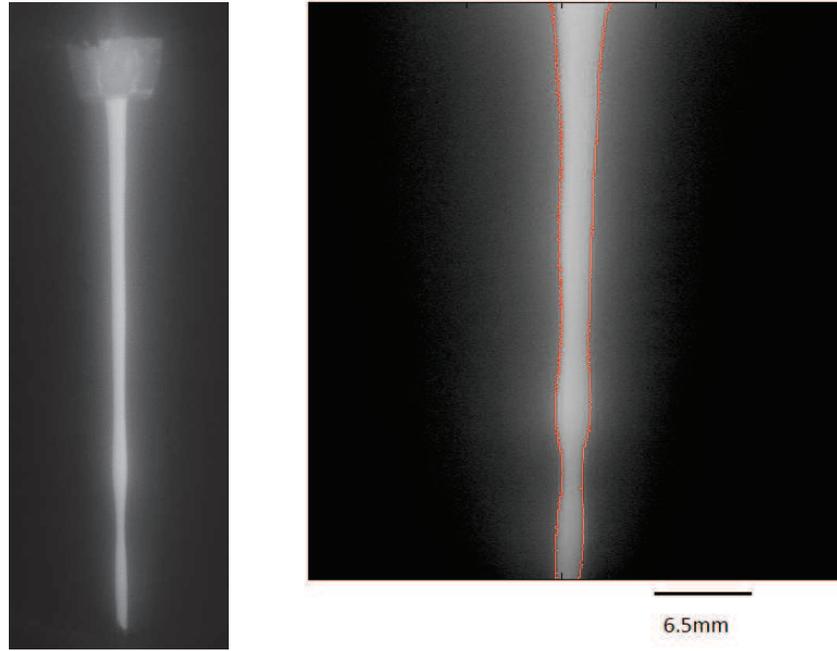


Figure 3.13: **Gauche:** Photographie caractéristique pour $50\% < \phi < 55\%$, à noter les instabilités en bas du jet **Droite:** Contour détecté par le traitement d'image (zoom sur le jet de l'image à gauche)

ver les résultats de Plateau-Rayleigh : l'air ambiant est immobile (ce qui est vrai expérimentalement) et le fluide est parfaitement incompressible, homogène et non-visqueux. Nous pouvons déjà faire la remarque qu'étant donnée la fraction volumique il est fort probable que les deux derniers points ne soient pas vérifiés. Les deux résultats ci-dessous découlent des équations du mouvement, de la conservation de la masse et des conditions aux limites entre le jet et l'air. On arrive alors aux deux relations ci-dessous :

$$\omega = -ikU + \sqrt{\Omega_c} \quad (3.20)$$

$$\Omega_c = \frac{\sigma^* k I_1(kR)}{\rho R^2 I_0(kR)} (1 - (kR)^2) \quad (3.21)$$

Les fonctions I_0 et I_1 sont les deux premières fonctions de Bessel de deuxième espèce et U est la vitesse du jet, mais dans ce modèle il apparaît que cela correspond également à la vitesse de l'onde dans le référentiel du laboratoire. Par conséquent, suivre un point d'amplitude maximale de l'onde revient à poser $z = Ut$, et nous obtenons alors la relation suivante en injectant les expressions de ω et de z dans l'écriture du rayon

perturbé :

$$\tilde{R} = R_0 + \epsilon e^{\sqrt{\Omega_c} t} = R_0 + \epsilon e^{\frac{\sqrt{\Omega_c}}{U} z} \quad (3.22)$$

On peut donc voir que l'amplitude d'un point d'amplitude maximale $A(z)$ varie exponentiellement avec z :

$$A(z) = \epsilon e^{\alpha z} \text{ avec } \alpha = \frac{\Omega_c}{U} \quad (3.23)$$

L'idée est de suivre l'évolution d'un point du ventre de l'onde (point d'amplitude maximale) au cours du temps par autocorrélation. Ce point est facilement repérable avec notre traitement d'image puisque c'est un point pour lequel la valeur du rayon est maximale. L'idée est donc de sélectionner une image numérotée i et de regarder une seconde image numérotée $i + \Delta i$ où $\Delta i > 0$. Pour ces deux images nous avons pu extraire le profil des rayons $r_i(z)$ et $r_{i+\Delta i}(z)$ où r est la différence entre le rayon et le rayon moyen, et si nous supposons que l'onde se déplace le long du jet alors il existe une valeur Δz^0 telle que la corrélation entre $r_i(z)$ et $r_{i+\Delta i}(z + \Delta z^0)$ est maximale. Nous allons donc regarder la fonction de corrélation suivante :

$$C_{\Delta i}(\Delta z) = \sum_{z_{min}}^{z_{max}} r_i(z) r_{i+\Delta i}(z + \Delta z) \quad (3.24)$$

La fonction de corrélation a été explicitée de façon discrète puisque nos résultats sont issues d'une pixelisation. Le résultat d'une de ces fonctions de corrélation est donné dans la Figure 3.14 et on observe bien l'existence d'une valeur Δz^0 pour laquelle $C_{\Delta i}(\Delta z)$ est maximale. Ainsi connaissant à la fois le pas de temps $\Delta t^0 = \Delta i / f_0$ (f_0 est la fréquence d'acquisition des images, ici $500 Hz$) et le pas de distance Δz^0 nous pouvons donner une estimation de la vitesse de l'onde en écrivant $\frac{\Delta z^0}{\Delta t^0} = c$.

Expérimentalement, nous avons trouvé que la valeur de c est indépendante de ϕ (dans la gamme $50\% < \phi < 55\%$) et vaut $c \approx 1,3 m.s^{-1}$. D'après le modèle exposé, la vitesse c de l'onde devrait être égale à celle du jet, or pour nos expériences nous n'avons pas vérifié la relation $c = U$. En effet, la vitesse du jet a été estimée à $U \approx 0,6 m.s^{-1}$, et donc nous avons des ondes de surface qui se propagent environ 2 fois plus vite que le jet. Cette différence observée expérimentalement peut s'expliquer par le fait que de nombreuses hypothèses nécessaires au modèle classique pour arriver à la conclusion que $c = U$ ne sont sûrement pas vérifiées : à haute fraction volumique ϕ , on ne peut plus considérer le fluide comme parfaitement homogène (il peut exister des zones plus denses et d'autres moins denses voir Figure 3.6) et surtout il n'est plus possible de considérer la suspension comme non-visqueuse.

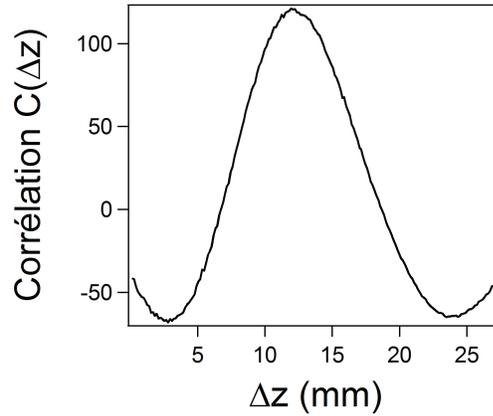


Figure 3.14: Fonction de corrélation $C(z)$ en fonction de la position entre deux images prises à des instants différents. Sur cette exemple nous pouvons estimer $\Delta z^0 \approx 12mm$

Nous pouvons également regarder comment varie l'amplitude d'un ventre de l'onde en fonction de la position z . Pour cela, nous avons commencé par calculer $r_0(z) = \langle r(z) \rangle$ le rayon attendu en l'absence d'onde de surface. Ensuite pour chaque image nous avons calculé l'écart au rayon moyen $|r(z) - r_0(z)|$ puis moyenné cette quantité pour une centaine d'images, pour avoir accès à une constante multiplicative prête à l'amplitude de l'onde $A(z)$. D'après la théorie expliquée en introduction de cette sous-partie, on s'attend à ce que $A(z) \propto e^{\alpha z}$. C'est ce que nous avons trouvé expérimentalement comme on peut le voir sur la Figure 3.15 où a été représenté $\ln(A(z)) = f(z)$. Par conséquent, un fit linéaire de cette courbe permet d'estimer le coefficient α . D'après nos expériences, ce coefficient α évolue avec ϕ et semble diverger avec ϕ . Les résultats sont donnés dans la Figure 3.15

Pour confronter ce résultat à la littérature nous pouvons estimer le coefficient 'théorique' donné par le modèle $\alpha = \frac{\Omega_c}{U}$ avec $\Omega_c = \frac{\sigma^* k}{\rho R^2} \frac{I_1(kR)}{I_0(kR)} (1 - (kR)^2)$. Les résultats donnent des valeurs de $\alpha = 40.7m^{-1}$ pour $k = 327m^{-1}$ le vecteur d'onde mesuré expérimentalement pour $\phi = 0.51$ et $\alpha = 46.7m^{-1}$ pour $k = 556m^{-1}$ pour $\phi = 0.56$. Pour R nous avons estimé le rayon caractéristique de ce régime à $1mm$. Comme on peut le voir sur la Figure 3.15 le modèle ne prévoit pas la divergence de $\alpha(\phi)$ observée expérimentalement, en revanche l'ordre de grandeur de α de l'ordre de quelques dizaines de m^{-1} est correct.

En conclusion, pour $50\% < \phi < 55\%$ l'inertie n'est plus largement dominante devant la tension de surface et la gravité, il en résulte l'apparition d'ondes de surface typiques des instabilités de Plateau-Rayleigh. Bien que nos observations expérimentales soient

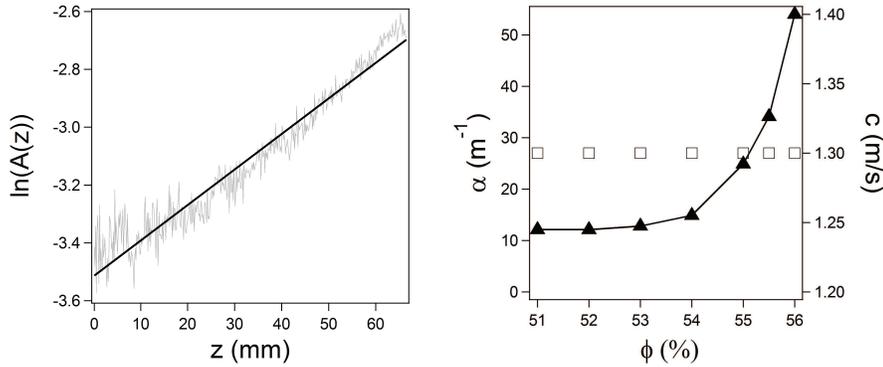


Figure 3.15: **Gauche** Logarithme de l’amplitude de l’onde de surface en fonction de la position z et le fit linéaire associé qui nous renseigne sur le coefficient d’amplification de l’onde α . **Droite:** Données expérimentales $\alpha(\phi)$ (triangle plein) et $c(\phi)$ (carré vide) en fonction de ϕ

cohérentes avec les prédictions théoriques pour les fluides classiques, l’amplitude de l’onde croît exponentiellement avec la distance à l’orifice et l’onde se déplace avec le jet, les estimations numériques de la vitesse de l’onde et de son coefficient d’accroissement de l’amplitude ne sont pas exactes. Cela s’explique par le fait que certaines hypothèses fondamentales du modèle ne sont pas valables dans le cadre de nos expériences, en particulier l’hypothèse de viscosité nulle et du fluide parfaitement homogène.

3.3.3 Phase de dropping $55\% < \phi < 57\%$

Comme cela est visible sur la Figure 3.15, le coefficient d’accroissement exponentiel α de l’amplitude des ondes de surface semble diverger avec ϕ et dans le même temps la viscosité elle-même diverge avec ϕ ce qui entraîne des perturbations infinitésimales de plus en plus fréquentes. Si nous considérons que le jet se scinde en gouttes lorsque l’amplitude de l’onde de surface $A(z)$ devient de l’ordre de grandeur du rayon du jet, alors il est logique que la divergence de $\alpha(\phi)$ donne lieu à des longueurs de jet L de plus en plus faibles au fur et à mesure que ϕ augmente. Expérimentalement, nous avons observé que le jet commence à se scinder en gouttes pour $\phi = 55\%$, et l’effet est de plus en plus visible quand ϕ augmente, comme on peut le voir sur le cliché de la Figure 3.16 pris pour $\phi = 0.56$.

Pour déterminer la longueur de rupture, nous utilisons notre protocole de traitement d’images sur une partie du film et nous recherchons la côte z_c à partir de laquelle plus aucun pixel blanc n’est détectable (un pixel blanc étant codé par une valeur de pixel de 255, nous considérons le jet comme coupé lorsque le maximum d’intensité à une

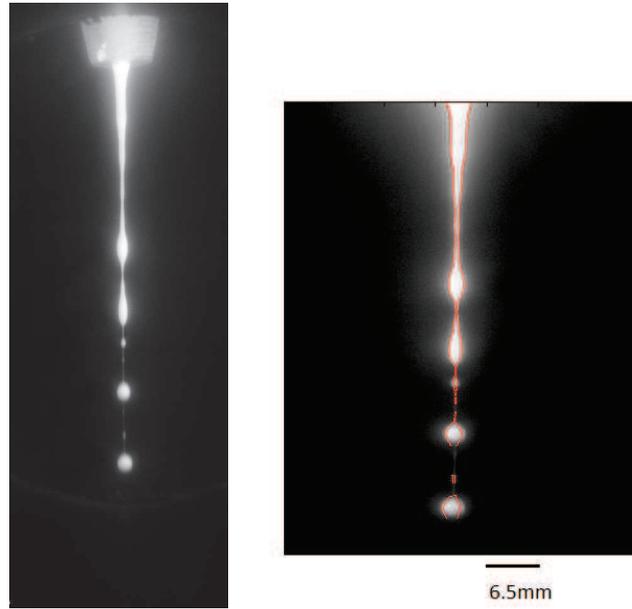


Figure 3.16: **Gauche:** Photographie caractéristique pour $55\% < \phi < 57\%$, à noter les instabilités en bas du jet qui entraîne la création de gouttes **Droite:** Contour détecté par le traitement d'image (zoom sur le jet de l'image de gauche)

cote z n'atteint pas 120). En moyennant ces valeurs nous pouvons estimer la longueur moyenne de rupture $L = \langle z_c \rangle$. Comme supposé, la longueur moyenne du jet diminue rapidement avec ϕ jusqu'à $\phi = 0.57$ (voir Figure 3.17). Nous pouvons également estimer L en écrivant que cette longueur correspond à la position pour laquelle l'amplitude de l'onde est égale au rayon non perturbé $r_0(z)$, c'est-à-dire $\epsilon e^{\alpha L} = r_0(L)$. La région du jet dans laquelle les ruptures se produisent se situe loin de la partie proche de l'entonnoir pour laquelle le rayon r_0 diminue rapidement ($L > 2\text{cm}$). Ainsi en première estimation, nous pouvons considérer r_0 comme constant, et par conséquent on s'attend à ce que $L \propto \alpha^{-1}$. Nous pouvons donc écrire que :

$$L \propto \frac{1}{\alpha} = \frac{U}{\sqrt{\Omega_c}} = R \sqrt{\frac{\rho U^2 R}{\sigma^*} \frac{I_0(kR)}{kR I_1(kR)} \frac{1}{1 - (kR)^2}} \quad (3.25)$$

Dans l'expression ci-dessus on reconnaît le nombre de Weber $We = \frac{\rho U^2 R}{\sigma^*}$ et donc nous obtenons que $L \propto R f(kR) \sqrt{We}$ où $f(kR) = \sqrt{\frac{I_0(kR)}{kR I_1(kR)} \frac{1}{1 - (kR)^2}}$. Sachant qu'expérimentalement pour $55\% < \phi < 57\%$ le rayon caractéristique R et le vecteur d'onde k ne varient pas de façon significative, nous pouvons nous attendre à $L \propto \sqrt{We}$.

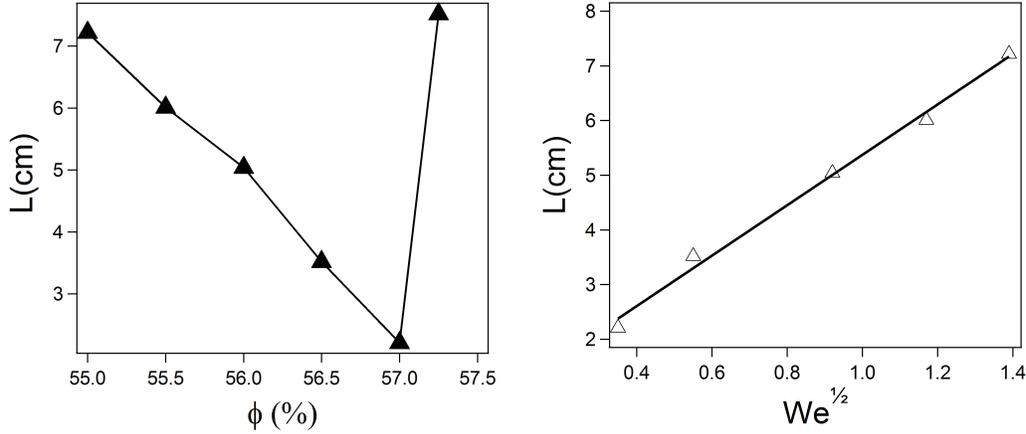


Figure 3.17: **Gauche:** Hauteur moyenne de rupture $L(\phi)$ en fonction de la fraction volumique pour $55\% < \phi < 57\%$ **Droite:** Hauteur moyenne de rupture $L(\phi)$ en fonction de \sqrt{We} pour $55\% < \phi < 57\%$, la ligne est un fit linéaire.

Il est possible d'observer l'évolution de L en fonction de \sqrt{We} sur la Figure 3.17 et nous vérifions bien la loi $L \propto \sqrt{We}$ déduite ci-dessus. Nous avons fitté cette courbe avec une fonction linéaire et nous avons obtenu une valeur de la pente $p = 4,5 \cdot 10^{-2} m^{-1}$. Pour $k = 370 m^{-1}$ et $R = 1 mm$ le modèle prédit $p^* = 4.10^{-3} m^{-1} < p$. Dans la bibliographie, Weber [93] donne une formule similaire pour la longueur de rupture :

$$\frac{L}{d} = \ln \frac{a}{\delta_0} \left(\sqrt{We} + \frac{3We}{Re} \right) \quad (3.26)$$

Dans le cas où $Re \gg We$, il est possible de simplifier la formule 3.26 en utilisant l'approximation $\ln \frac{a}{\delta_0} \approx 12$ utilisée par Weber ce qui nous donne une pente $\tilde{p} = 12d \approx 1,2 \cdot 10^{-2} m^{-1} < p$. Là encore l'estimation de la pente est trop faible par rapport à la valeur expérimentale, ce qui peut être encore une conséquence du fait que l'hypothèse $\eta = 0$ est loin d'être vérifiée.

En conclusion de cette partie du diagramme de phase, nous avons observé que sous l'effet de la diminution de la vitesse, le jet devenait de plus en plus court lorsque ϕ augmente, et que comme l'a montré Weber cette longueur varie en \sqrt{We} . L'estimation de la valeur du coefficient de linéarité entre L et \sqrt{We} n'est pas estimable à partir de notre description probablement parce que la viscosité n'est plus négligeable contrairement au modèle classique. Cela est cohérent avec l'observation de la vie quotidienne selon laquelle un filet de miel est plus long qu'un filet d'eau puisque la viscosité s'oppose à la rupture induite par la tension de surface [94].

3.3.4 Oscillation transverse du jet $57\% < \phi < 58\%$

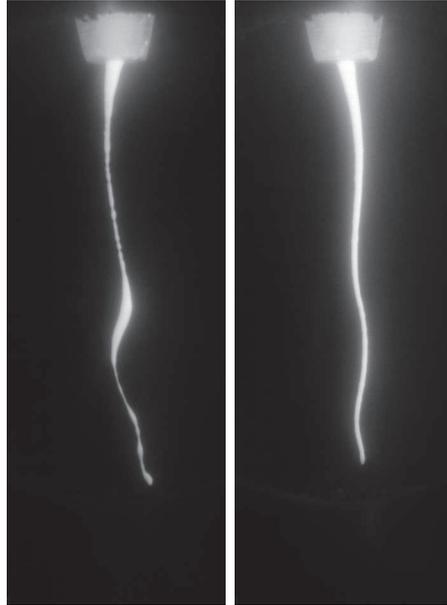


Figure 3.18: **Gauche:** Forme caractéristique du jet lors de la transition à $\phi = 57.25\%$
Droite: Forme caractéristique du jet lors d'une phase d'oscillation transverse $\phi = 57.75\%$

Nous avons néanmoins vu dans la Figure 3.17 que la longueur de rupture remonte de façon surprenante quand ϕ atteint 57.25% . Cela nous amène à la dernière partie du diagramme de phase pour laquelle le jet s'allonge de nouveau et va subir des déformations inattendues. Au delà de $\phi^c = 57.25\%$ le jet peut redevenir plus long que la longueur du jet que nous sommes capables d'enregistrer sur la caméra : nous avons évalué sa longueur maximale avant rupture à environ 12cm . Pour le jet à ϕ^c , il ne rompt plus aussi rapidement que précédemment et commence à se courber et à subir des oscillations transverses comme nous pouvons le voir sur la Figure 3.18. En plus de ces déformations du jet, nous avons toujours des vestiges des instabilités capillaires (les 'haricots' visibles sur l'image). Pour $\phi > \phi^c$ les instabilités disparaissent et laissent place à un jet très fin qui paraît homogène et qui va osciller très rapidement. Les oscillations se passent à haute fréquence donc l'utilisation de la caméra rapide est nécessaire pour l'étude de ce phénomène. Les oscillations de ce jet de suspension concentrée au voisinage du jamming ont été observées pour toutes les fractions volumiques testées entre ϕ^c et $\phi^l = 58\%$ (la fraction volumique à partir de laquelle la suspension ne peut plus s'écouler par l'entonnoir sans se bloquer).

Contrairement à nos attentes lorsque nous avons pensé à cette expérience, le jet de suspension concentrée par un entonnoir ne permet pas d'assister à la rupture solide du jet. En revanche aux vues des oscillations visibles sur ce jet, nous pouvons supposer que l'on a atteint le régime décrit par Roché et Smith dans lequel la suspension est viscoélastique. La viscoélasticité du jet expliquerait pourquoi celui-ci est capable d'être le vecteur de transport d'une onde transverse. Dans le régime viscoélastique d'un fluide rhéoépaississant, la coexistence de zones bloquées et fluides peut entraîner un blocage local de l'écoulement qui peut ensuite relaxer pour créer une onde susceptible de se propager.

La vitesse du jet dans ce régime a diminué de façon drastique pour atteindre des vitesses de l'ordre de 10cm^{-1} ce qui est environ un ordre de grandeur plus lent qu'au début du diagramme de phase. Par conséquent, les valeurs de We et Fr sont très faibles (de l'ordre de 10^{-2}), ce qui signifie que l'inertie ne joue plus aucun rôle. En revanche l'absence de perturbation en surface est un signe que la viscosité domine et donc que $Re \ll 1$. Notre estimation de Reynolds basée sur la viscosité plateau et sur une valeur de $\phi^m = 0.63$ ne donne pas ce résultat, mais comme nous l'avions déjà discuté les cisaillements sont tels que nous sommes sûrement dans le régime rhéoépaississant. Par conséquent, la viscosité est beaucoup plus grande qu'estimée (il se peut également que ϕ^m soit surestimée et donc la divergence soit plus rapide que prévue).

Sur la photographie à droite sur la Figure 3.18, on peut remarquer que le diamètre du jet diminue rapidement à la sortie de l'entonnoir pour ensuite atteindre un diamètre qui paraît plus constant. Pour mieux quantifier cette observation, nous avons mesuré le rayon moyen le long du jet, et le résultat de cette mesure est visible sur le graphique de gauche de la Figure 3.19. Nous remarquons bien la présence de deux régimes l'un pour lequel le rayon décroît très rapidement avec la distance jusqu'à une distance $d^c \approx 17\text{mm}$ et puis le second pour lequel le rayon s'amincit plus lentement avec la distance. Les fits linéaires sont là pour aider à la lecture et appuyer cette observation, nous n'avons aucun modèle prévoyant un amincissement linéaire.

Les oscillations sont très importantes et sont visible à l'oeil nu, néanmoins elles sont très rapides et leur étude nécessite une fréquence d'acquisition élevée. Pour mieux rendre compte de l'amplitude des oscillations, nous avons collecté des milliers d'images et grâce à la méthode exposée précédemment, et nous avons pu extraire la forme du jet pour chaque image. Ainsi, nous avons pu obtenir l'image visible sur la Figure 3.20, qui est une représentation de la probabilité que le jet se trouve à une position donnée.

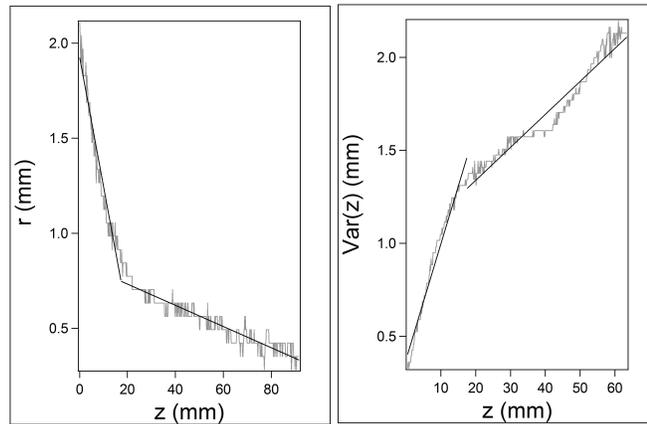


Figure 3.19: **Gauche:** Evolution moyenne du rayon avec la distance à l'entonnoir. **Droite:** Variance de l'amplitude des oscillations en fonction de la distance à l'entonnoir.

Pour être plus quantitatif, nous avons représenté la variance de la position en fonction de la distance à l'entonnoir (Figure 3.19) : nous observons là encore 2 régimes, l'un près de l'entonnoir et l'autre au delà de d^c . Plus on s'écarte de l'entonnoir et plus le jet peut se retrouver très loin de sa position verticale (\vec{g}) en l'absence d'oscillation. Comme on peut le voir sur la Figure 3.20 l'écartement peut être très important.

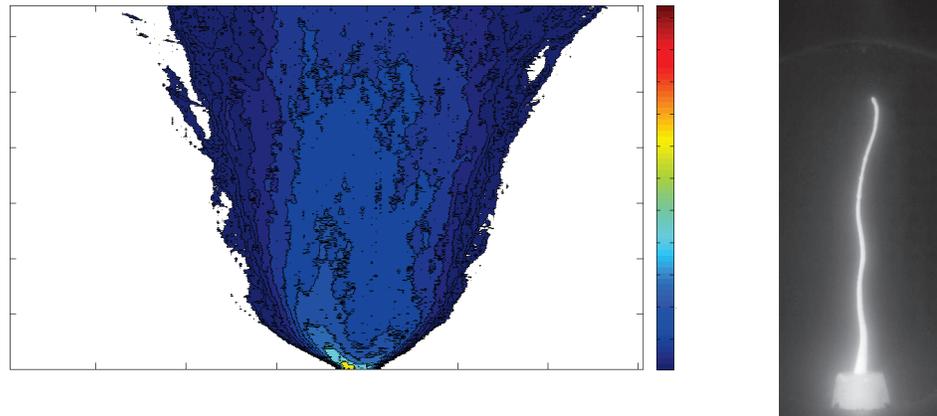


Figure 3.20: **Gauche:** Probabilité de trouver le jet à une position en fonction de la distance **Droite:** Exemple d'image où le jet est très décalé par rapport à sa position 'idéale' (image retournée pour illustrer la figure à côté).

C'est une nouvelle preuve de l'existence de contraintes supplémentaires par rapport à la situation précédente, puisque le jet ne s'écoule plus selon \vec{g} mais peut se décaler

par rapport à cet axe. En l'absence de force supplémentaire rien ne peut expliquer ce décalage. Avant de rentrer dans la modélisation de ce phénomène, nous allons regarder les vitesses des ondes qui correspondent aux oscillations observées. Pour cela, nous allons effectuer le traitement d'images suivant :

- Nous commençons par appliquer notre traitement d'image de routine qui nous permet d'obtenir la trajectoire du jet. Celle-ci est plus complexe à cause des oscillations qui courbent le jet (Figure3.21).
- A cause de la pixelisation, la courbe précédente est très bruitée, donc nous devons d'abord lisser la courbe à l'aide de la fonction *smooth*. Cette fonction permet de moyenner une valeur par rapport aux points adjacents (les deux à gauche et à droite). Nous avons choisi de ne sélectionner qu'uniquement 1 point sur 5 le long du jet, ce qui est largement suffisant pour une analyse précise.
- Nous recherchons ensuite les ventres de l'onde en utilisant la fonction *findpeaks* qui permet de trouver les maxima locaux d'une fonction. Ainsi nous sommes capables de repérer les ventres de l'ondes qui sont les points d'amplitudes maximales (Figure3.21). A cause du bruit de la courbe de la forme du jet, du à la pixelisation et malgré le lissage, notre critère pour considérer un point comme un maximum significatif est que son écart par rapport à la forme du jet non perturbée est d'au moins 5 pixels.
- Nous avons écrit un programme pour calculer les vitesses de l'onde : pour cela nous suivons un point d'amplitude maximale en cherchant pour l'image suivante où se trouve le maximum le plus proche. Si nous sommes capable de le suivre sur 10 images au moins 8 fois, alors nous estimons sa vitesse en effectuant un fit linéaire sur la valeur des positions de ce maximum. Nous effectuons ce programme pour des milliers de maxima trouvées.

Nous avons pu ainsi collecter une centaine de vitesses pour les ondes et ainsi construire l'histogramme visible sur la Figure 3.22 pour les fractions volumiques $\phi = 57.5\%$ et $\phi = 57.75\%$. Nous avons observé que la plupart des vitesses sont positives, c'est-à-dire que l'onde descend le jet, mais la présence de vitesses négatives démontrent l'existence d'ondes qui remontent le jet. Ces ondes ascendantes ont été observées expérimentalement lors de la rupture du jet. On peut supposer que l'énergie élastique stockée par le jet viscoélastique est alors libérée, ce qui peut créer une onde ascendante. Nous avons remarqué une distribution large de ces vitesses avec néanmoins une vitesse moyenne de l'ordre de $c \approx 0.2m.s^{-1}$. Nous pouvons également voir une forte population autour de $c \approx 0.5m.s^{-1}$ (maxima secondaire) qui correspond à des ondes très rapides.

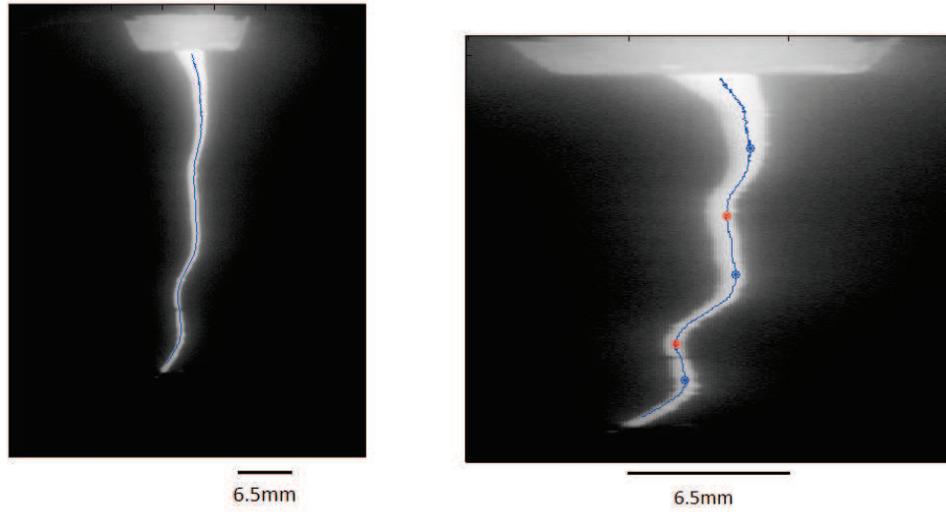


Figure 3.21: **Gauche:** Détection de la forme du jet **Droite:** Détection des ventres de l'ondes qui parcourt le jet à partir de la forme du jet trouvée à gauche.

Ces observations basées sur un traitement numérique très sensible ont été confirmées en calculant 'à la main' des vitesses directement sur des images pour lesquelles nous avons repéré une onde rapide. Nous avons alors déterminé des vitesses du même ordre de grandeur. Comme nous l'avions dit en introduction de ce chapitre, les vitesses du jet dans ce régime sont de l'ordre de $0.1m.s^{-1}$ c'est-à-dire que les ondes transverses qui se propagent le long du jet vont plus vite que le jet lui-même : dans le référentiel du jet l'onde est progressive.

Nous allons donc faire un bilan sur les principales observations expérimentales :

- Nous avons observé des oscillations transverses le long du jet.
- Le jet ne suit plus forcément l'axe \vec{g} . L'écart par rapport à cet axe est d'autant plus grand que la distance par rapport à l'entonnoir est grande.
- Le jet dans cette partie du diagramme de phase peut se décomposer en deux parties : l'une près de l'entonnoir où le rayon du jet diminue très rapidement et l'autre après $d^c = 17mm$ où le rayon s'amincit plus lentement.
- Les vitesses de l'onde transverses sont en moyenne plus rapides que celles du jet.

On peut également s'intéresser à la longueur d'onde moyenne des oscillations, pour cela nous reprenons le traitement d'image précédent avec lequel nous avons trouvé

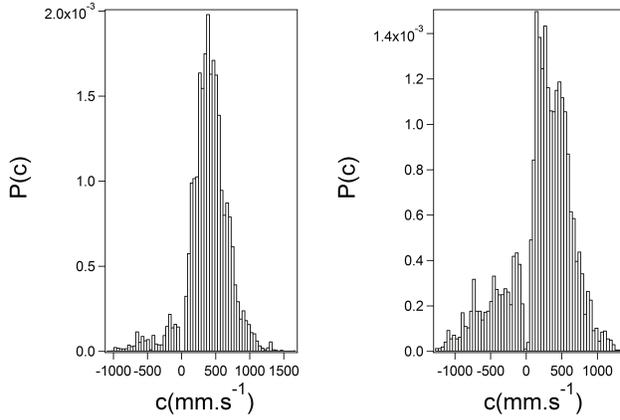


Figure 3.22: Histogramme des vitesses détectées par la méthode de suivit des maxima pour **Gauche:** $\phi = 57.5$ **Droite:** $\phi = 57.75$.

la position des maxima pour chaque image. Pour chaque pas de temps, nous avons gardé les données pour la suite si, et seulement si, les maxima trouvés étaient répartis logiquement, c'est-à-dire l'un à droite, puis le suivant à gauche etc.. Ensuite nous avons calculé les différences entre les positions qui sont des estimations de $\lambda/2$. Nous avons pu obtenir une statistique sur la longueur d'onde des ondes transverses qui se propagent le long de notre jet. Les résultats pour les fractions volumiques $\phi = 57.5\%$ et $\phi = 57.75\%$ sont visibles sur les histogrammes de la Figure 3.23, il faut noter que ce sont les histogrammes des $\lambda/2$. Nous observons un pic bien défini pour $\lambda/2 = 0.02m$ ie $\lambda = 4cm$.

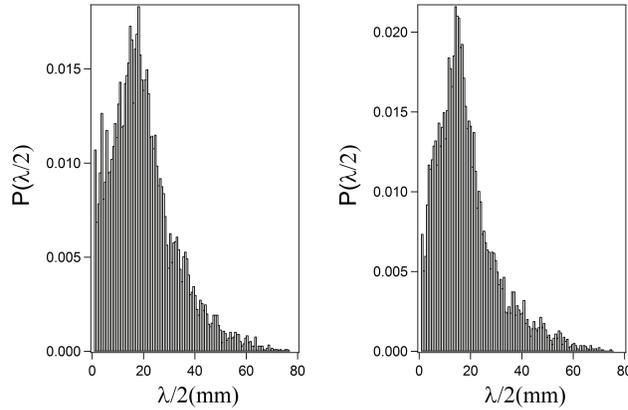


Figure 3.23: Histogramme des longueurs d'ondes détectées par la méthode de suivit des maxima pour **Gauche:** $\phi = 57.5$ **Droite:** $\phi = 57.75$.

Connaissant la vitesse moyenne des ondes que nous pouvons estimer en ordre de

CHAPITRE 3. JETS DE SUSPENSIONS CONCENTRÉES

grandeur à $4.10^{-1}m.s^{-1}$ et la longueur d'onde moyenne que nous avons estimé à $\lambda = 4.10^{-2}m$, alors nous sommes en mesure de donner une estimation pour la période de oscillations qui est cohérente avec nos observations :

$$T = \frac{\lambda}{c} = 10^{-1}s \quad (3.27)$$

Dans la suite, nous allons essayer de modéliser les observations précédentes. Pour cela, nous allons approximer le jet rhéoépaississant supposé viscoélastique par une corde excitée transversalement. Nous pouvons justifier cette approche par les résultats que nous avons déjà mis en lumière. Le jet est plus résistant à la rupture que pour les fractions volumiques plus faibles et les études détaillées dans la bibliographie ([83] [72]) ont mentionné l'apparition d'une composante viscoélastique lors de l'écoulement élongationnel d'une suspension concentrée rhéoépaissante. Le fait que le jet soit capable de véhiculer des oscillations nous encourage également à suivre le modèle d'une corde vibrante. Les résultats issus de la Figure 3.19 laissent penser qu'il existe deux régions distinctes, l'une proche de l'entonnoir où les perturbations sont créées (par exemple à cause des blocages engendrés par le rhéoépaississement lors du passage par l'orifice de l'entonnoir et par la coexistence de zones bloquées et fluides) et une seconde où le rayon et l'amplitude des oscillations sont quasi constants et où les ondes se propagent le long du jet.

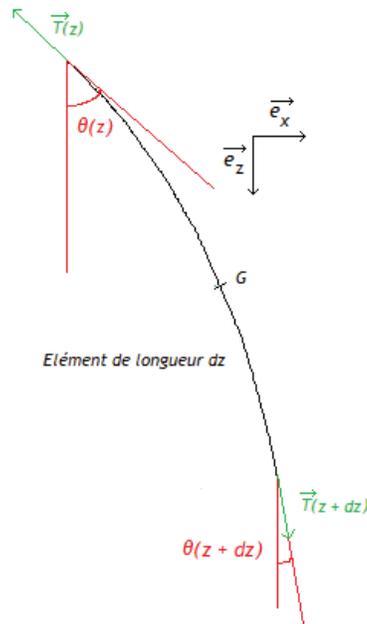


Figure 3.24: Schéma du bilan des forces sur un élément infinitésimal de la corde

Dans les calculs suivants, nous allons effectuer les bilans mécaniques sur un élément infinitésimal d'une corde (Figure 3.24). Nous commençons par appliquer la seconde loi de Newton selon l'axe $\vec{O}x$ perpendiculaire à l'écoulement, en utilisant la notation μ pour la masse linéique de la corde et T la tension de la corde :

$$\mu dz \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = T(z + dz) \sin(\theta(z + dz)) - T(z) \sin(\theta(z)) \quad (3.28)$$

En supposant de petites perturbations nous pouvons écrire l'équation précédente, au premier ordre en θ , sous la forme :

$$\mu dz \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = T(z + dz)\theta(z + dz) - T(z)\theta(z) \quad (3.29)$$

Nous regardons un élément infinitésimal donc nous allons négliger la variation de la tension T entre les coordonnées z et $z + dz$ (qui est de l'ordre de $\mu g dz$ en supposant que la différence de tension est due à la différence de masse de corde), nous arrivons alors à l'équation :

$$\mu dz \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = T(z) \frac{\partial \theta}{\partial z} dz \quad (3.30)$$

Au premier ordre en θ , nous pouvons utiliser l'égalité suivante $\theta(z) = \tan(\theta(z)) = \frac{\partial x}{\partial z}$, et nous obtenons finalement l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{T(z)}{\mu} \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} \quad (3.31)$$

L'équation (3.31) est une équation de d'Alembert dont la tension T varie lentement avec l'altitude z (faible variation de $T(z)$ sur une longueur d'onde). Cette équation fait apparaître une vitesse c telle que :

$$c = \sqrt{\frac{T}{\mu}} \quad (3.32)$$

Les solutions générales de cette équation sont évidemment des fonctions qui font apparaître la vitesse donnée ci-dessus, c'est-à-dire $x(z, t) = f(z - ct) + g(z + ct)$. Au regard de l'allure des ondes observées lors de nos expériences (Figure 3.18), il est légitime de rechercher des solutions de types ondes progressives :

$$x(z, t) = A \cos(\omega t - kz) + B \cos(\omega t + kz + \psi) \quad (3.33)$$

Tout au long du raisonnement ayant engendré ces calculs, nous nous sommes placés

dans le référentiel de la corde, c'est-à-dire comme si celle-ci ne bougeait pas. Or, elle peut parfaitement être en translation rectiligne uniforme dans le référentiel du laboratoire.

En utilisant l'expression (3.32), et en supposant que la tension est due au poids de la corde $P_c = \mu Lg$ alors la vitesse déduite du modèle de la propagation d'une onde sur une corde donne $c \approx \sqrt{Lg} \approx 1m.s^{-1}$, ce qui est du bon ordre de grandeur par rapport aux mesures expérimentales des vitesses de l'onde (nous avons trouvé une forte population autour de $0.5m.s^{-1}$). En conclusion, il semble que le modèle de propagation de l'onde sur une corde soit un bon moyen pour étudier les phénomènes que nous avons observé lors d'un jet de suspension concentrée au voisinage de ϕ^m .

Nous avons néanmoins une différence d'un facteur 2 entre la vitesse estimée par l'équation (3.32) et la vitesse expérimentale mesurée. Comme nous l'avons vu sur les histogrammes et aussi expérimentalement, il y a présence d'ondes qui remontent le jet et bien qu'elles soient minoritaires, elles ne sont pas négligeables. L'idée de ce paragraphe est de voir l'onde que nous observons comme la superposition d'une onde progressive descendant le jet, d'amplitude A_1 , et d'une onde progressive de même pulsation ω et de même nombre d'onde k remontant le jet, d'amplitude $A_2 < A_1$. L'onde résultante est alors la somme de ces deux ondes :

$$A(x, t) = A_1(x, t) + A_2(x, t) \quad (3.34)$$

$$= A_1 \cos(\omega t - kx) + A_2 \cos(\omega t + kx) \quad (3.35)$$

$$= A_1 (\cos(\omega t - kx) + \cos(\omega t + kx)) + (A_2 - A_1) \cos(\omega t + kx) \quad (3.36)$$

$$= A_1 (\cos(\omega t) \cos(kx)) + (A_2 - A_1) \cos(\omega t + kx) \quad (3.37)$$

Nous avons choisi $k = 2\pi/\lambda$ où $\lambda = 0.04m$ et $\omega = c.k$ où $c = 0.1m.s^{-1}$. A chaque pas de temps égal à la fréquence d'acquisition de la caméra, nous avons déterminé la position des ventres de l'onde à l'aide du logiciel Matlab et d'un programme adapté. Ainsi, nous avons accès à la courbe $x_{max} = f(t)$ et la dérivée de cette courbe nous donne les vitesses instantanées en fonction du temps. On retrouve les deux cas extrêmes $A_2 = 0$ de l'onde progressive (vitesse constante) et $A_2 = A_1$ de l'onde stationnaire (vitesse nulle en tout point sauf lors du changement d'un ventre à gauche qui devient ventre à droite qui engendre une vitesse 'infinie'). Dans la partie gauche de la Figure 3.25 nous avons représenté la vitesse d'un ventre de l'onde en fonction du temps. Evidemment pour l'onde progressive nous retrouvons une vitesse constante, en revanche lorsque le ratio A_2/A_1 augmente les vitesses sont distribuées. La valeur moyenne de la vitesse

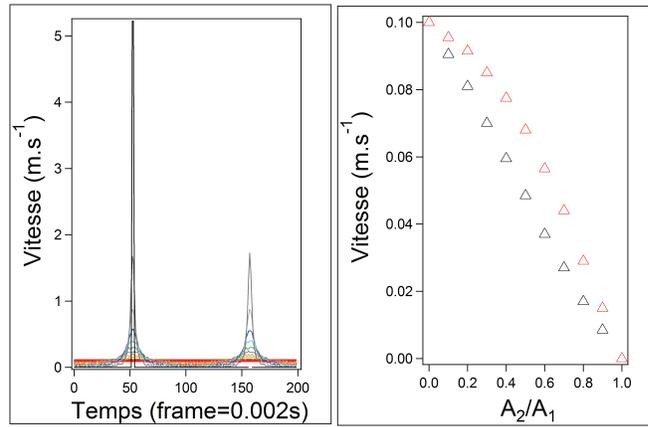


Figure 3.25: **Gauche** : Calcul numérique de la vitesse du ventre d'une onde décrite par l'équation 3.37 pour des rapports A_2/A_1 entre 0 (courbe rouge vitesse constante) et 0.9 (courbe grise pic très marqué). **Droite** : Vitesse moyenne au plateau en fonction du rapport A_2/A_1 . La courbe rouge a été obtenu en excluant les 10 frames avant et après le pic (donc nous avons gardé 80% des points) la courbe noire en excluant les 15 frames avant et après le pic (60%)

sur une période est quasi constante mais nous voyons apparaître un plateau avec des vitesses faibles, qui sont les plus sensibles à notre algorithme puisque facilement détectables (peu de variation rapide). Nous avons estimé les vitesses au plateau en fonction du rapport A_2/A_1 et les résultats sont visibles sur la partie droite de la Figure 3.25. Nous avons donné deux courbes différentes selon que nous considérons 60% ou 80% des points au total pour le calcul de la vitesse moyenne (on élimine donc uniquement les points très proches du pic). Nous avons conclu que pour un ratio $A_2/A_1 \approx 0.5$ la vitesse basse de l'onde est deux fois plus faible que celle de l'onde progressive simple. Ainsi, en utilisant ce raisonnement basé sur les observations expérimentales, si nous considérons que 50% seulement de l'onde générée au niveau de l'entonnoir est réfléchié en bas du jet, alors cela peut expliquer pourquoi les vitesses mesurées sont deux fois plus faibles que celles estimées, mais également pourquoi on observe une large distribution de ces vitesses.

Nous avons également fait des expériences en changeant le diamètre de l'entonnoir. Dans les images de la Figure 3.26 nous nous sommes placés à une fraction volumique $\phi = 57.25\%$ pour laquelle nous avons des gouttes et un jet court pour un diamètre d'entonnoir $d=3\text{mm}$ (Figure de gauche). Nous avons répété la mesure pour des diamètres de sortie de 2mm, 4mm, 5mm, 7mm et 10mm. Pour le diamètre $d=2\text{mm}$ nous n'avons pas pu observer de jets (blocage, situation similaire à celle de $\phi = 58\%$

pour le diamètre de 3mm), alors que pour les diamètres plus grands nous avons vu la présence d'oscillations, sur des jets dont le diamètre est d'autant plus grand que le diamètre de sortie de l'entonnoir est grand (voir Figures de droite). L'apparition d'oscillations pour des diamètres supérieurs peut s'expliquer par le fait que pour tout autre paramètre égal, augmenter le diamètre de sortie de l'entonnoir va augmenter le débit et donc la vitesse, ce qui va faire basculer le jet dans le domaine rhéopaississant d'autant plus facilement. L'augmentation est néanmoins réduite par le fait que l'augmentation du diamètre de l'entonnoir réduit également le cisaillement en sortie de celui-ci. Nous pouvons raisonner en loi d'échelle, en supposant un écoulement de Poiseuille dans l'entonnoir, la vitesse maximum varie comme $v \propto R^2 \Delta P / (L \eta)$ c'est-à-dire que si une expérience est effectuée en changeant uniquement le rayon alors $v \propto R^2$. Alors, par conséquent le taux de cisaillement à la sortie de l'entonnoir peut s'approximer par $\dot{\gamma} \approx v/R \propto R$. Donc dans notre cas, le taux de cisaillement au niveau de l'entonnoir varie comme le rayon lorsque nous faisons varier ce dernier.

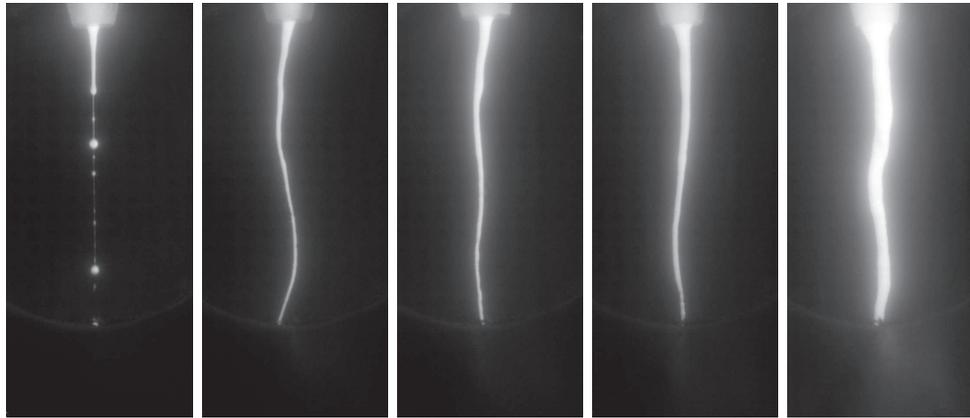


Figure 3.26: Expérience à $\phi = 57.25\%$ pour des diamètres de sortie de 3, 4, 5, 7 et 10mm de la gauche vers la droite

Ainsi, dans de bonnes conditions expérimentales, il est possible d'observer des oscillations pour une vaste gamme de diamètres de sortie, d'ailleurs lorsque nous transvasons nos échantillons d'un récipient à un autre nous observons également ces instabilités sur le jet en sortie.

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réponse d'une suspension de silice à un écoulement élongationnel. Nous avons pris le parti de construire un diagramme de

phase en fraction volumique. L'écoulement gravitationnel au travers d'un entonnoir a permis d'observer 4 régimes d'écoulement différents en fonction de la fraction volumique. Au fur et à mesure que cette dernière augmente, seuls deux paramètres physico-chimiques varient : la viscosité augmente alors que la vitesse de l'écoulement diminue. On passe alors d'un régime purement inertiel à un régime dominé par les forces visqueuses. Parmi ces 4 régimes d'écoulement, les 3 premiers (à plus faible fraction volumique), que sont le régime inertiel, le régime présentant des instabilités de Rayleigh-Plateau et celui des gouttes, présentent des similarités avec les données de la bibliographie pour des jets de fluides newtoniens. En revanche, le dernier régime pour ϕ au voisinage de ϕ^m est nouveau et il a été observé pour des suspensions rhéoépaississantes. Au cours de l'écoulement le jet présente des oscillations transverses, de fortes amplitudes et de vitesses plus grandes que celle du jet, qui descendent le jet. Cette observation peut être comprise en se référant aux résultats issus des travaux de Roché [80] [83] et Smith [72] qui ont montré expérimentalement l'apparition d'une composante viscoélastique pour une suspension rhéoépaississante cisailée élongationnellement. La viscoélasticité peut expliquer comment la suspension est capable de véhiculer des ondes transverses. Roché a également prouvé la coexistence de zones bloquées et fluides pour un filament fin de suspension rhéoépaississante sous élongation. Ces hétérogénéités peuvent conduire à des hétérogénéités de contraintes et de vitesses dans le jet qui peuvent à leur tour générer une onde. Ainsi ces hétérogénéités de fraction volumique et la viscoélasticité sont capables à la fois de créer et de transmettre les ondes transverses observées expérimentalement.

Ces ondes transverses sont similaires à celles qui se propagent le long d'une corde tendue. L'estimation de la célérité associée au modèle de la corde tendue donne le bon ordre de grandeur mais surestime néanmoins la vitesse que nous avons observée expérimentalement. Cet écart peut être expliqué par deux hypothèses, la première est simplement due à une surestimation de la tension du jet, alors que la seconde est basée sur une fraction non nulle d'ondes réfléchies en bas du jet (dont certaines sont visibles expérimentalement). Un modèle a permis d'estimer que 50% d'ondes réfléchies sont nécessaires pour que la vitesse basse de l'onde visible expérimentalement soit réduite d'un facteur deux par rapport à l'onde incidente progressive.

Au cours de ces expériences, nous avons mis en lumière les spécificités de l'écoulement élongationnel d'une suspension concentrée rhéoépaississante. Ces mesures permettent de sonder des propriétés non accessibles par l'utilisation d'un rhéomètre. De plus, il est intéressant de remarquer qu'avec ce dispositif expérimental nous n'avons pas été en mesure d'observer la fracture de la colonne de fluide. Par conséquent il doit être

CHAPITRE 3. JETS DE SUSPENSIONS CONCENTRÉES

plus coûteux énergétiquement de fracturer la suspension que de générer et transmettre des ondes transverses. Ceci est cohérent avec les travaux sur la fracturation de Roché qui a montré que l'énergie minimale à donner au système rhéoépaississant pour le fracturer est très supérieure à celle consommée par la fracture elle-même. La plupart de l'énergie étant dissipée par d'autres phénomènes avant de pouvoir être utilisée pour la fracture.

Ainsi, l'écoulement élongationnel de telles suspensions présente une physique très riche : ni purement liquide ni purement solide, elle présente des comportements sous écoulement s'expliquant à la fois par son côté liquide et son côté solide.

Conclusion

Au fil de ces trois chapitres, nous avons étudié la rhéologie de suspensions concentrées de silice. Les expériences qui y sont décrites n'ont pas pour vocation d'être utilisées sur le terrain pour remplacer les tests classiques comme le test du cône d'Abrams (slump test). Nos résultats peuvent en revanche être utilisés pour apporter une aide quant à la formulation des matériaux cimentaires ou encore pour la prédiction de leurs propriétés. Il est admis que connaître les courbes d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ d'un matériau cimentaire permet de déduire la valeur de son slump et de discuter de sa pompabilité etc.. [95] [96], en se servant de la valeur de la viscosité selon le taux de cisaillement appliqué (Figure 3.27).

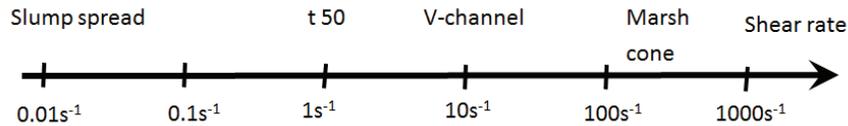


Figure 3.27: Lien entre le taux de cisaillement et certains tests pratiqués sur le terrain.

Nous avons prouvé que dans la gamme de fraction volumique $\phi < 50\%$, connaître les propriétés rhéologiques de la suspension fine dans laquelle sont ajoutées des particules plus grosses permet de prédire les propriétés rhéologiques de la nouvelle suspension créée. En effet, nous avons déterminé les coefficients η_{sc} et $\dot{\gamma}_{sc}$ permettant de déduire les courbes d'écoulement $\eta_\phi(\dot{\gamma})$ à partir de la courbe d'écoulement de référence en l'absence de particule $\eta_{\phi=0}(\dot{\gamma})$. La faisabilité d'un tel rescaling avait déjà été observé dans la bibliographie dans le cas de fluide rhéofluidifiant en utilisant l'approximation $\eta_{sc} = \dot{\gamma}_{sc}^{-1}$. Nous avons apporté dans ce travail une correction à ce modèle simple, surtout significative pour les valeurs de fraction volumique élevées, en montrant l'importance de la contribution à la contrainte des contacts entre les particules. L'intérêt pratique de ce travail est la prédiction des propriétés rhéologiques d'un mortier en connaissant celles de la pâte de ciment de référence et la fraction volumique en sable. L'intérêt est d'autant plus grand qu'il est beaucoup plus facile en pratique de mesurer $\eta(\dot{\gamma})$ pour une

Conclusion

pâte de ciment que pour un mortier à cause de la présence de particules millimétriques qui limitent la mesure à des géométries bien précises. La difficulté pour transposer les résultats issus du système modèle au système réel vient du fait que contrairement au système modèle, un matériau cimentaire est un fluide à seuil. Des expériences internes à Sika ont montré qu'il est possible de superposer les courbes rhéologiques d'un mortier ou d'un béton sur celle de la pâte de ciment qui a été utilisée pour les créer.

Nous nous sommes aussi intéressés à la thixotropie des suspensions concentrées. Nous avons mis en évidence la compétition entre la floculation et la rupture des agrégats au cours de la restructuration de la suspension sous écoulement faible après avoir été fortement cisailée. Cette compétition, que nous avons étudiée à travers l'évolution non-monotone du module élastique G' semble avoir des conséquences importantes sur la microstructure d'une suspension attractive sous écoulement. Ainsi ces phénomènes peuvent avoir un rôle non négligeable lorsqu'un matériau cimentaire s'écoule. On peut par exemple imaginer la situation où un pâte est préparée au mixeur (donc cisailée très fortement) puis immédiatement pompée. Elle est à l'origine dans un état totalement défloculé mais au cours du pompage qui est un cisaillement plus faible que l'étape de mélange elle est amenée à se restructurer sous écoulement. Par conséquent il semble compliqué de déterminer l'état de la microstructure à tout instant. La difficulté est d'autant plus grande pour les matériaux cimentaires, que contrairement à notre système modèle pour lequel l'unique source de floculation est physique (thixotropie), il y a aussi une source chimique de floculation à cause de la formation de liaisons rigides entre les grains. Cette complication engendre des questions supplémentaires : on peut par exemple se demander jusqu'à quand un matériau réactif peut être cisailé de telle sorte que les agrégats puissent se reformer sans pour autant engendrer des fractures dans le matériau. Cette question de la fracturation d'une pâte a déjà fait l'étude de quelques travaux comme celui de Mohamed Abdelhaye [97] par exemple.

Finalement, nous avons vu comment les hétérogénéités de fraction volumique d'une suspension concentrée soumise à un écoulement élongationnel pouvaient générer de nombreuses instabilités capillaires ou visqueuses. Ces observations ont des conséquences vis-à-vis des formulations des matériaux soumis à des écoulements élongationnels comme le spray ou l'impression. En effet, il est primordial de rester dans un domaine pour lequel le fluide à cisailier n'est pas rhéoépaississant pour éviter que ces instabilités apparaissent. Nous avons discuté lors de l'introduction de l'hétérogénéité même d'une poudre de ciment en ce qui concerne la taille ou le facteur de forme. Par conséquent, on peut s'attendre à d'autant plus d'hétérogénéités pour une pâte de ciment que pour notre système modèle; or nous avons montré que

ce sont les hétérogénéités qui sont responsables des instabilités. Ainsi nous pouvons conclure que la nature même d'une pâte de ciment limite la gamme de concentration pour laquelle elle peut être utilisée dans le cadre de procédés faisant intervenir des écoulements élongationnels sans générer ces instabilités. Encore une fois, cela montre l'importance de connaître les propriétés rhéologiques d'une suspension avant de s'en servir pour d'éventuelles applications.

Au travers de nos systèmes modèles, nous avons essayé d'améliorer les connaissances sur la rhéologie des matériaux cimentaires. Malgré la difficulté de prédire leur comportement dans toutes les situations à cause de leur complexité physico-chimique, nous avons réussi à apporter des éléments de réponses permettant de discuter des éventuels problèmes qu'il est possible de rencontrer en fonction du type de sollicitation auquel est soumis le matériau. Il reste bien entendu beaucoup de travail à accomplir, en particulier sur la façon de transposer les résultats issus des systèmes modèles pour les pâtes de ciment.

Bibliographie

- [1] Peter Hewlett. *Lea's chemistry of cement and concrete*. Butterworth-Heinemann, 2003.
- [2] Chiara F Ferraris, Vincent A Hackley, and Ana Ivelisse Avilés. Measurement of particle size distribution in portland cement powder: analysis of astm round robin studies. *Cement, concrete and aggregates*, 26(2):71–81, 2004.
- [3] Paul Stutzman. Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. *Cement and Concrete Composites*, 26(8):957–966, 2004.
- [4] C Vernet and G Cadoret. Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des bhp pendant les premiers jours. *Les Bétons à Hautes Performances- Caractérisation, durabilité, applications, Presse de ENPC*, 1992.
- [5] Chiara F Ferraris. Measurement of the rheological properties of cement paste: a new approach. In *International RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete*, pages 333–342. Monterrey, Mexico, 1999.
- [6] PFG Banfill. Rheology of fresh cement and concrete. *Rheology reviews*, 2006:61, 2006.
- [7] Treval Clifford Powers. Structure and physical properties of hardened portland cement paste. *Journal of the American Ceramic Society*, 41(1):1–6, 1958.
- [8] Shaswata Mukherjee, Saroj Mandal, and UB Adhikari. Study on the physical and mechanical property of ordinary portland cement and fly ash paste. *International Journal of Civil & Structural Engineering*, 2(3):731–736, 2012.
- [9] D Lootens, P Hébraud, E Lécolier, and H Van Damme. Gelation, shear-thinning and shear-thickening in cement slurries. *Oil & gas science and technology*, 59(1):31–40, 2004.

BIBLIOGRAPHIE

- [10] CF Ferraris, Min-Hong Zhang, Huaning Zhu, Vincent Picandet, Max A Peltz, Paul Stutzman, Christina Arnaout, and Daniel De Kee. Measurement of yield stress for concentrated suspensions using a plate device. *NIST Technical Note*, 1494, 2007.
- [11] Nicolas Roussel. Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes. *Cement and concrete research*, 35(9):1656–1664, 2005.
- [12] Jan Mewis and Norman J Wagner. Thixotropy. *Advances in Colloid and Interface Science*, 147:214–227, 2009.
- [13] Peter Jarvis, Bruce Jefferson, J Gregory, and Simon A Parsons. A review of floc strength and breakage. *Water research*, 39(14):3121–3137, 2005.
- [14] Brent J Maranzano and Norman J Wagner. Flow-small angle neutron scattering measurements of colloidal dispersion microstructure evolution through the shear thickening transition. *The Journal of chemical physics*, 117(22):10291–10302, 2002.
- [15] Nicolas Fernandez, Roman Mani, David Rinaldi, Dirk Kadau, Martin Mosquet, Hélène Lombois-Burger, Juliette Cayer-Barrioz, Hans J Herrmann, Nicholas D Spencer, and Lucio Isa. Microscopic mechanism for shear thickening of non-brownian suspensions. *Physical review letters*, 111(10):108301, 2013.
- [16] Ryohei Seto, Romain Mari, Jeffrey F Morris, and Morton M Denn. Discontinuous shear thickening of frictional hard-sphere suspensions. *Physical review letters*, 111(21):218301, 2013.
- [17] RS Farr, John R Melrose, and RC Ball. Kinetic theory of jamming in hard-sphere startup flows. *Physical Review E*, 55(6):7203, 1997.
- [18] Albert Einstein. Berichtigung zu meiner arbeit:eine neue bestimmung der molek uldimensionen” . *Annalen der Physik*, 339(3):591–592, 1911.
- [19] GK Batchelor and JT Green. The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c^2 . *Journal of Fluid Mechanics*, 56(03):401–427, 1972.
- [20] D Quemada. Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle. *Rheologica Acta*, 16(1):82–94, 1977.
- [21] von H Eilers. Die viskosität von emulsionen hochviskoser stoffe als funktion der konzentration. *Kolloid-Zeitschrift*, 97(3):313–321, 1941.

-
- [22] H De Bruijn. The viscosity of suspensions of spherical particles.(the fundamental η - c and φ relations). *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 61(12):863–874, 1942.
- [23] Melvin Mooney. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *Journal of colloid science*, 6(2):162–170, 1951.
- [24] R Roscoe. The viscosity of suspensions of rigid spheres. *British Journal of Applied Physics*, 3(8):267, 1952.
- [25] Irvin M Krieger and Thomas J Dougherty. A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Trans. Soc. Rheol*, 3(1):137–152, 1959.
- [26] David G Thomas. Transport characteristics of suspension: Viii. a note on the viscosity of newtonian suspensions of uniform spherical particles. *Journal of Colloid Science*, 20(3):267–277, 1965.
- [27] NA Frankel and Andreas Acrivos. On the viscosity of a concentrated suspension of solid spheres. *Chemical Engineering Science*, 22(6):847–853, 1967.
- [28] JS Chong, EB Christiansen, and AD Baer. Rheology of concentrated suspensions. *Journal of applied polymer science*, 15(8):2007–2021, 1971.
- [29] P Mills. Non-newtonian behaviour of flocculated suspensions. *Journal de Physique Lettres*, 46(7):301–309, 1985.
- [30] Kiyoshi Toda and Hisamoto Furuse. Extension of einstein’s viscosity equation to that for concentrated dispersions of solutes and particles. *Journal of bioscience and bioengineering*, 102(6):524–528, 2006.
- [31] Svante Arrhenius. The viscosity of solutions. *Biochemical Journal*, 11(2):112, 1917.
- [32] Robin C Ball and Peter Richmond. Dynamics of colloidal dispersions. *Physics and Chemistry of Liquids*, 9(2):99–116, 1980.
- [33] Hans Martin Laun. Rheological properties of aqueous polymer dispersions. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 123(1):335–359, 1984.
- [34] GN Choi and IM Krieger. Rheological studies on sterically stabilized model dispersions of uniform colloidal spheres: Ii. steady-shear viscosity. *Journal of colloid and interface science*, 113(1):101–113, 1986.
- [35] Howard A Barnes. A review of the rheology of filled viscoelastic systems. *Rheology reviews*, pages 1–36, 2003.

BIBLIOGRAPHIE

- [36] Ulku Yilmazer, Costas G Gogos, and Dilhan M Kalyon. Mat formation and unstable flows of highly filled suspensions in capillaries and continuous processors. *Polymer Composites*, 10(4):242–248, 1989.
- [37] GD Scott and DM Kilgour. The density of random close packing of spheres. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2(6):863, 1969.
- [38] GJ Jarzebski. On the effective viscosity of pseudoplastic suspensions. *Rheologica Acta*, 20(3):280–287, 1981.
- [39] Yuan Lin, Nhan Phan-Thien, and Boo Cheong Khoo. Normal stress differences behavior of polymeric particle suspension in shear flow. *Journal of Rheology (1978-present)*, 58(1):223–235, 2014.
- [40] DJ Highgate and R W. Whorlow. Rheological properties of suspensions of spheres in non-newtonian media. *Rheologica Acta*, 9(4):569–576, 1970.
- [41] A Sierou and JF Brady. Rheology and microstructure in concentrated noncolloidal suspensions. *Journal of Rheology (1978-present)*, 46(5):1031–1056, 2002.
- [42] W Gleissle and B Hochstein. Validity of the cox–merz rule for concentrated suspensions. *Journal of Rheology (1978-present)*, 47(4):897–910, 2003.
- [43] LD Landau and EM Lifshitz. Fluid mechanics, vol. 6. *Course of Theoretical Physics*, pages 227–229, 1987.
- [44] Joe J Monaghan. Smoothed particle hydrodynamics. *Reports on progress in physics*, 68(8):1703, 2005.
- [45] PJ Hoogerbrugge and JMVA Koelman. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *EPL (Europhysics Letters)*, 19(3):155, 1992.
- [46] Nicos S Martys. Study of a dissipative particle dynamics based approach for modeling suspensions. *Journal of Rheology (1978-present)*, 49(2):401–424, 2005.
- [47] Nicos S Martys and Raymond D Mountain. Velocity verlet algorithm for dissipative-particle-dynamics-based models of suspensions. *Physical Review E*, 59(3):3733, 1999.
- [48] ES Boek, PV Coveney, HNW Lekkerkerker, and PPAM van der Schoot. Simulating the rheology of dense colloidal suspensions using dissipative particle dynamics. *Physical Review E*, 55(3):3124, 1997.

-
- [49] S Kim and SJ Karrila. *Microhydrodynamics* butterworth, 1991.
- [50] Mike P Allen and Dominic J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 1989.
- [51] Nicos S Martys, William L George, Byong-Wa Chun, and Didier Lootens. A smoothed particle hydrodynamics-based fluid model with a spatially dependent viscosity: application to flow of a suspension with a non-newtonian fluid matrix. *Rheologica acta*, 49(10):1059–1069, 2010.
- [52] Francis Bernardeau and Rien van de Weygaert. A new method for accurate estimation of velocity field statistics. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 279(2):693–711, 1996.
- [53] BV Derjaguin and L Landau. The theory of stability of highly charged lyophobic sols and coalescence of highly charged particles in electrolyte solutions. *Acta Physicochim. URSS*, 14:633–52, 1941.
- [54] EJW Verwey and J Th G Overbeek. *Theory of lyophobic colloids*, 1948.
- [55] Lennart Bergström. Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 70:125–169, 1997.
- [56] D Lootens. Ciments et suspensions concentrées modèles. *Écoulement, encombrement et floculation.*, Université Paris VI, Paris, 2006.
- [57] Sho Asakura and Fumio Oosawa. On interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules. *Chemical Physics*, (22):1255–1256, 1954.
- [58] Sven H Behrens and David G Grier. The charge of glass and silica surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 115(14):6716–6721, 2001.
- [59] Henry Green and Ruth N Weltmann. Equations of thixotropic breakdown for rotational viscometer. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 18(3):167–172, 1946.
- [60] Jan Vermant and MJ Solomon. Flow-induced structure in colloidal suspensions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(4):R187, 2005.
- [61] Richard C Sonntag and William B Russel. Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses: Ii. theory. *Journal of colloid and interface science*, 115(2):378–389, 1987.

BIBLIOGRAPHIE

- [62] Konraad Dullaert and Jan Mewis. A structural kinetics model for thixotropy. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 139(1):21–30, 2006.
- [63] Alessio Zaccone, Jérôme J Crassous, and Matthias Ballauff. Colloidal gelation with variable attraction energy. *The Journal of chemical physics*, 138(10):104908, 2013.
- [64] Cordelia Selomulya, Graeme Bushell, Rose Amal, and TD Waite. Aggregation mechanisms of latex of different particle sizes in a controlled shear environment. *Langmuir*, 18(6):1974–1984, 2002.
- [65] KN Pham, G Petekidis, D Vlassopoulos, SU Egelhaaf, PN Pusey, and WCK Poon. Yielding of colloidal glasses. *EPL (Europhysics Letters)*, 75(4):624, 2006.
- [66] Albertus Theodorus Jozef Maria Woutersen and CG De Kruif. The rheology of adhesive hard sphere dispersions. *The Journal of chemical physics*, 94(8):5739–5750, 1991.
- [67] Richard Buscall, J Ian McGowan, and Anthony J Morton-Jones. The rheology of concentrated dispersions of weakly attracting colloidal particles with and without wall slip. *Journal of Rheology (1978-present)*, 37(4):621–641, 1993.
- [68] Richard Buscall, PDA Mills, RF Stewart, D Sutton, LR White, and GE Yates. The rheology of strongly-flocculated suspensions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 24(2):183–202, 1987.
- [69] Jan Mewis and Norman J Wagner. *Colloidal suspension rheology*. Cambridge University Press, 2012.
- [70] Wei-Heng Shih, Wan Y Shih, Seong-Il Kim, Jun Liu, and Ilhan A Aksay. Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels. *Physical Review A*, 42(8):4772, 1990.
- [71] Didier Lootens, Henri Van Damme, Yacine Hémar, and Pascal Hébraud. Dilatant flow of concentrated suspensions of rough particles. *Physical review letters*, 95(26):268302, 2005.
- [72] MI Smith, R Besseling, ME Cates, and V Bertola. Dilatancy in the flow and fracture of stretched colloidal suspensions. *Nature communications*, 1:114, 2010.
- [73] Isidro E Zarraga, Davide A Hill, and David T Leighton Jr. The characterization of the total stress of concentrated suspensions of noncolloidal spheres in newtonian fluids. *Journal of Rheology (1978-present)*, 44(2):185–220, 2000.

- [74] Yevgeny Yurkovetsky and Jeffrey F Morris. Particle pressure in sheared brownian suspensions. *Journal of Rheology (1978-present)*, 52(1):141–164, 2008.
- [75] Angélique Deboeuf, Georges Gauthier, Jérôme Martin, Yevgeny Yurkovetsky, and Jeffrey F Morris. Particle pressure in a sheared suspension: a bridge from osmosis to granular dilatancy. *Physical review letters*, 102(10):108301, 2009.
- [76] Martin Trebbin, Kilian Krüger, Daniel DePonte, Stephan V Roth, Henry N Chapman, and Stephan Förster. Microfluidic liquid jet system with compatibility for atmospheric and high-vacuum conditions. *Lab on a chip*, 14(10):1733–1745, 2014.
- [77] Philippe Coussot, Quoc Dzuy Nguyen, HT Huynh, and Daniel Bonn. Avalanche behavior in yield stress fluids. *Physical review letters*, 88(17):175501, 2002.
- [78] John C Fisher. The fracture of liquids. *Journal of applied Physics*, 19(11):1062–1067, 1948.
- [79] Brian Lawn and TR Wilshaw. Fracture of brittle materials. *Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1993* p, 194, 1993.
- [80] Matthieu Roché, Eglind Myftiu, Mitchell C Johnston, Pilnam Kim, and Howard A Stone. Dynamic fracture of nonglassy suspensions. *Physical review letters*, 110(14):148304, 2013.
- [81] Scott R Waitukaitis and Heinrich M Jaeger. Impact-activated solidification of dense suspensions via dynamic jamming fronts. *Nature*, 487(7406):205–209, 2012.
- [82] V Tirtaatmadja and T Sridhar. A filament stretching device for measurement of extensional viscosity. *Journal of Rheology (1978-present)*, 37(6):1081–1102, 1993.
- [83] Matthieu Roché, Hamid Kellay, and Howard A Stone. Heterogeneity and the role of normal stresses during the extensional thinning of non-brownian shear-thickening fluids. *Physical review letters*, 107(13):134503, 2011.
- [84] MD Haw. Jamming, two-fluid behavior, and “self-filtration” in concentrated particulate suspensions. *Physical review letters*, 92(18):185506, 2004.
- [85] Jens Eggers and Emmanuel Villermaux. Physics of liquid jets. *Reports on progress in physics*, 71(3):036601, 2008.
- [86] Christophe Clanet and Juan C Lasheras. Transition from dripping to jetting. *Journal of fluid mechanics*, 383:307–326, 1999.

BIBLIOGRAPHIE

- [87] Neil M Ribe, Herbert E Huppert, Mark A Hallworth, Mehdi Habibi, and Daniel Bonn. Multiple coexisting states of liquid rope coiling. *Journal of fluid mechanics*, 555:275–297, 2006.
- [88] M Maleki, M Habibi, R Golestanian, NM Ribe, and Daniel Bonn. Liquid rope coiling on a solid surface. *Physical review letters*, 93(21):214502, 2004.
- [89] Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, David Quéré, Marc Fermigier, and Christophe Clanet. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin Paris, 2002.
- [90] Taha Massalha and Rafael M Digilov. The shape function of a free-falling laminar jet: Making use of bernoulli’s equation. *American Journal of Physics*, 81(10):733–737, 2013.
- [91] Julius Weisbach. Die experimental hydraulik. *Freiberg, Germany: Engelhardt*, 1855.
- [92] Joseph Plateau. *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*, volume 2. Gauthier-Villars, 1873.
- [93] C Weber. Disintegration of liquid jets. *Z. Angew. Math. Mech*, 11(2):136–159, 1931.
- [94] A Javadi, J Eggers, D Bonn, M Habibi, and NM Ribe. Delayed capillary breakup of falling viscous jets. *Physical review letters*, 110(14):144501, 2013.
- [95] S KY Gawu and AB Fourie. Assessment of the modified slump test as a measure of the yield stress of high-density thickened tailings. *Canadian geotechnical journal*, 41(1):39–47, 2004.
- [96] JJ Crowder and MW Grabinsky. Discussion of” assessment of the modified slump test as a measure of the yield stress of high-density thickened tailings”. *Canadian Geotechnical Journal*, 42(1):316–318, 2005.
- [97] YO Mohamed Abdelhaye, M Chaouche, and H Van Damme. Fracture surfaces of granular pastes. *The European Physical Journal E*, 36(11):1–8, 2013.