



Structuration et fluidification de gels de noir de carbone

Vincent Grenard

► **To cite this version:**

Vincent Grenard. Structuration et fluidification de gels de noir de carbone. Autre [cond-mat.other]. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2012. Français. <NNT : 2012ENSL0724>. <tel-00732079>

HAL Id: tel-00732079

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00732079>

Submitted on 13 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON
Laboratoire de Physique



THÈSE

en vue d'obtenir le grade de :

Docteur de l'École Normale Supérieure de Lyon - Université
de Lyon

Spécialité : Physique

École Doctorale de Physique et d'Astrophysique de Lyon

Présentée et soutenue publiquement le 2 juillet 2012 par :

Vincent GRENARD

**Structuration et fluidification
de gels de noir de carbone**

sous la direction de :

Sébastien MANNEVILLE et Nicolas TABERLET

Après avis de :

| | |
|-------------------|--|
| Luca CIPELLETTI | Professeur, Université Montpellier II |
| Guillaume OVARLEZ | Chargé de recherche au CNRS, UR Navier |

Devant la commission d'examen formée de :

| | | |
|----------------------|---|------------|
| Luca CIPELLETTI | Professeur, Université Montpellier II | Rapporteur |
| Michel CLOITRE | Directeur de recherche au CNRS, ESPCI ParisTech | Président |
| Sébastien MANNEVILLE | Professeur, Université Lyon I – ENS de Lyon | Directeur |
| Guillaume OVARLEZ | Chargé de recherche au CNRS, UR Navier | Rapporteur |
| Nicolas TABERLET | Maître de conférence, Université Lyon I – ENS de Lyon | Directeur |

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure de Lyon sous la direction de Sébastien MANNEVILLE et Nicolas TABERLET. Je tiens donc tout d'abord à les remercier pour l'encadrement de grande qualité qu'ils m'ont prodigué. Durant ces trois années, ils ont toujours été disponibles pour répondre à mes questions ou pour m'aider lorsque j'en avais besoin. Leurs conseils, leurs suggestions et leurs idées très pertinentes m'ont beaucoup aidé tout au long de ce travail. D'un point de vue plus humain, j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler avec eux car l'ambiance au laboratoire est toujours très bonne et agréable. Au niveau personnel, ce sont des personnes que j'apprécie énormément.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail et plus particulièrement Michel CLOITRE pour avoir accepté d'être le président du Jury. Je remercie aussi Luca CIPELLETTI et Guillaume OVARLEZ pour avoir accepté d'être rapporteurs. Leur lecture attentive de mon manuscrit a conduit à des questions et à des suggestions très intéressantes pour la continuation de ce travail.

Je remercie aussi Yuri SOBRAL, avec qui j'ai mené une collaboration extrêmement intéressante. Les discussions scientifiques que nous avons eu ensemble ont été passionnantes. C'est aussi une personne très attentionnée avec qui j'ai passé de très bons moments.

Thibaut DIVOUX a été aussi un collaborateur exceptionnel, d'une grande pugnacité et toujours prêt à partager les nombreuses idées qu'il a. C'est aussi quelqu'un de très disponible et ouvert à la discussion que je tiens à remercier pour tous les échanges que nous avons eus.

Je remercie tout particulièrement Baptiste PERCIER, mon collègue de bureau avec qui j'ai passé énormément de temps et qui a toujours été présent pour m'aider lorsque j'avais un petit souci au quotidien. Il est aussi un véritable ami en dehors du bureau.

Je remercie Christophe PERGE qui débute sa thèse et qui prend la suite de mon travail dans certains domaines. Les discussions que j'ai eues avec lui sur ces sujets m'ont procuré beaucoup de plaisir. Enfin, il a amené avec lui beaucoup de bonne humeur et d'animation dans la mezzanine que nous partageons.

Enfin, je tiens à remercier Franck VITTOZ, Marc MOULIN et plus généralement l'atelier de mécanique du laboratoire. Sans leur savoir faire et leur disponibilité pour réaliser des pièces sur mesure, beaucoup d'expériences n'auraient pas pu voir le jour.

Je suis aussi reconnaissant envers toutes les autres personnes du laboratoire avec qui j'ai travaillé ou discuté. Elles sont hélas bien trop nombreuses pour être citées et je les prie de m'en excuser.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GÉNÉRALE | 9 |
| 1 Fluides complexes en écoulement | 11 |
| 1.1 Qu'est-ce qu'un fluide complexe? | 11 |
| 1.2 Comment étudier un fluide complexe? | 11 |
| 1.2.1 Principe de la rhéométrie | 12 |
| 1.2.2 Courbe d'écoulement | 12 |
| 1.2.3 Rhéométrie oscillatoire | 14 |
| 1.3 Principe de fonctionnement d'un rhéomètre | 14 |
| 1.4 Écoulements hétérogènes | 15 |
| 1.4.1 Glissement apparent | 16 |
| 1.4.2 Bandes de cisaillement | 16 |
| 1.5 Importance des mesures locales | 17 |
| 1.6 Organisation du manuscrit | 19 |
| | |
| I STRUCTURATION SOUS CISAILLEMENT | 21 |
| | |
| 2 Le couplage microstructure-écoulement | 23 |
| 2.1 Fluide complexe et microstructure | 24 |
| 2.2 Structure d'un gel attractif | 25 |
| 2.3 Microstructure sous cisaillement | 26 |
| 2.4 Structures induites par le cisaillement selon la vorticité | 28 |
| 2.5 Cas du noir de carbone | 30 |
| | |
| 3 Matériel et méthodes | 33 |
| 3.1 Introduction | 34 |
| 3.2 Échantillons | 34 |
| 3.2.1 Gels de noir de carbone | 34 |
| 3.2.2 Suspensions de billes de verre | 36 |
| 3.3 Systèmes expérimentaux | 37 |
| 3.3.1 Translation | 37 |
| 3.3.2 Rotation | 40 |
| 3.3.3 Cellule de Couette | 41 |
| 3.4 Traitement de données | 42 |
| 3.4.1 Mesure de la taille des rouleaux | 42 |
| 3.4.2 Mesure de la longueur d'onde | 44 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 3.4.3 | Mesure du taux de cisaillement critique | 45 |
| 3.4.4 | Mesures concernant la dynamique de formation | 46 |
| 4 | Résultats expérimentaux | 49 |
| 4.1 | Introduction | 50 |
| 4.2 | Observations qualitatives | 50 |
| 4.2.1 | Noir de carbone en translation | 50 |
| 4.2.2 | Noir de carbone en rotation | 51 |
| 4.2.3 | Billes de verre en géométrie de Couette | 53 |
| 4.3 | Étude à l'état « stationnaire » | 55 |
| 4.3.1 | Taille et longueur d'onde | 55 |
| 4.3.2 | Vitesse des structures | 58 |
| 4.3.3 | Taux de cisaillement critique | 59 |
| 4.4 | Dynamique de formation | 62 |
| 4.4.1 | Scénario général | 62 |
| 4.4.2 | Noir de carbone en translation | 62 |
| 4.4.3 | Noir de carbone en rotation | 64 |
| 4.5 | Conclusion | 66 |
| 5 | Simulations numériques | 69 |
| 5.1 | Introduction | 70 |
| 5.2 | Principe de l'algorithme | 70 |
| 5.2.1 | Principe général | 70 |
| 5.2.2 | Optimisation de la précision | 74 |
| 5.2.3 | Optimisation du temps de calcul | 75 |
| 5.3 | Particules lisses | 77 |
| 5.4 | Particules rugueuses | 79 |
| 5.4.1 | Équations du mouvement | 79 |
| 5.4.2 | Évolution du centre de masse | 79 |
| 5.4.3 | Rotation de particules solides | 80 |
| 5.5 | Résultats | 85 |
| 5.5.1 | Paramètres adimensionnés | 85 |
| 5.5.2 | Résultats qualitatifs | 86 |
| 5.5.3 | Géométrie des structures | 87 |
| 5.5.4 | Diagramme de phase | 91 |
| 5.6 | Bilan des simulations | 93 |
| 5.7 | Comparaison expériences–simulations | 94 |
| II | VÉLOCIMÉTRIE ULTRASONORE DANS LE NOIR DE CARBONE | 97 |
| 6 | Transition solide-fluide sous cisaillement : état de l'art et méthodes | 99 |
| 6.1 | Transition de fluidification | 100 |
| 6.2 | Principe de la technique USV | 102 |
| 6.2.1 | Imagerie ultrasonore | 102 |
| 6.2.2 | Montage expérimental | 103 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 6.2.3 | Rugosité des parois | 104 |
| 6.2.4 | Application aux mesures de vitesses | 104 |
| 6.2.5 | Élimination des échos fixes | 106 |
| 6.2.6 | Adaptation automatique de la fréquence des tirs | 107 |
| 6.2.7 | Homogénéité de l'écoulement selon la direction verticale | 108 |
| 6.3 | Rhéologie | 109 |
| 7 | Contrainte constante | 113 |
| 7.1 | Introduction | 114 |
| 7.2 | État de l'art | 114 |
| 7.2.1 | Étude à partir de mesures globales | 114 |
| 7.2.2 | Étude aux ultrasons : mesures locales | 117 |
| 7.3 | Influence du choix du temps de fluidification | 118 |
| 7.4 | Influence du sens de précisaillement | 119 |
| 7.5 | Résultats | 121 |
| 7.5.1 | Reproductibilité | 121 |
| 7.5.2 | Mesures rhéologiques à différentes contraintes | 121 |
| 7.5.3 | Évolution des profils de vitesse au cours du temps | 122 |
| 7.6 | Influence de la concentration | 124 |
| 7.7 | Influence de la rugosité des parois | 126 |
| 7.8 | Homogénéité spatiale | 129 |
| 7.9 | Bilan | 131 |
| 8 | Contrainte oscillante | 133 |
| 8.1 | État de l'art | 134 |
| 8.2 | Difficulté à réaliser des protocoles LAOS | 135 |
| 8.2.1 | Problème à basse fréquence ou à grande amplitude | 135 |
| 8.2.2 | Expérience à contrainte oscillante imposée | 136 |
| 8.3 | Scénario de fluidification sous contrainte oscillante | 137 |
| 8.4 | Étude fréquentielle | 140 |
| 8.5 | Influence des conditions aux limites | 141 |
| 8.6 | Influence de la concentration | 142 |
| 8.7 | Bilan | 144 |
| 9 | Expériences à cisaillement imposé | 145 |
| 9.1 | Information rhéologique | 146 |
| 9.1.1 | Réponse en contrainte | 146 |
| 9.1.2 | Évolution des maxima en fonction du taux de cisaillement | 147 |
| 9.1.3 | Influence de la concentration | 148 |
| 9.2 | Scénario de fluidification en géométrie rugueuse | 149 |
| 9.2.1 | Analyse des profils de vitesse | 149 |
| 9.2.2 | Corrélation à la rhéologie | 152 |
| 9.3 | Influence des parois | 153 |
| 9.3.1 | Rhéologie | 154 |
| 9.3.2 | Profils de vitesse | 154 |
| 9.4 | Bilan | 156 |

| | |
|---|------------|
| 10 Conclusion et perspectives | 159 |
| ANNEXES | 161 |
| A Simulation de lits fluidisés | 163 |
| A.1 Introduction | 164 |
| A.2 Équations continues | 165 |
| A.2.1 Conservation de la masse de grains | 165 |
| A.2.2 Conservation de la quantité de mouvement du fluide | 166 |
| A.2.3 Conservation de la quantité de mouvement pour les grains | 166 |
| A.3 Méthode de résolution | 167 |
| A.3.1 Principe de l'algorithme de résolution | 167 |
| A.3.2 Méthode de discrétisation spatiale | 168 |
| A.3.3 Conditions aux limites | 169 |
| A.3.4 Schéma « upwind » | 170 |
| A.3.5 Calcul de la porosité | 171 |
| A.3.6 Choix du coefficient dans la force d'interaction | 172 |
| A.3.7 Trouver la force tout en satisfaisant les actions réciproques | 173 |
| A.4 Résultats | 173 |
| A.4.1 Choix des paramètres physiques | 173 |
| A.4.2 Exemple de simulation | 174 |
| A.4.3 Courbe d'expansion | 175 |
| A.5 Bilan | 176 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Chapitre 1

Fluides complexes en écoulement

1.1 Qu'est-ce qu'un fluide complexe ?

Les fluides complexes, comme les suspensions colloïdales, les solutions de polymère et de tensioactifs, constituent une classe de matériaux pouvant s'écouler, mais dont les propriétés diffèrent de celles des fluides simples tels que l'eau ou l'huile. Leur comportement complexe est parfois problématique, mais il est le plus souvent recherché dans des domaines aussi variés que l'industrie agro-alimentaire, pour les produits cosmétiques ou encore dans l'industrie du bâtiment. On peut citer par exemple la mousse au chocolat, la mayonnaise, les gels à cheveux, le dentifrice ou bien les peintures. Le gel à cheveux, par exemple, possède une capacité à tenir dans la main sans couler entre les doigts, mais il est toutefois possible de l'étaler sur les cheveux. Une fois en place, il permet aux cheveux de garder leur position pendant une longue durée. Un autre exemple est un mélange d'eau et de maïzena : ce liquide coule facilement lorsqu'on le mélange doucement mais présente une résistance surprenante dès que l'on accélère. Un phénomène encore différent apparaît lorsque l'on prépare un gâteau avec un batteur électrique : il arrive que la pâte que l'on mélange monte le long du batteur, à l'inverse d'un liquide simple tel que l'eau qui a tendance à s'écartier de la région que l'on mélange. On peut donc se poser la question : comment caractériser ces matériaux ? Quelles sont les différences entre les fluides complexes et les liquides simples ?

1.2 Comment étudier un fluide complexe ?

Pour étudier l'écoulement d'un liquide simple, il suffit de connaître sa masse volumique ρ et sa viscosité η . Connaissant les conditions aux limites, on peut alors en principe en déduire l'écoulement grâce à l'équation de Navier-Stokes. Bien qu'un liquide simple ne soit caractérisé que par deux grandeurs et que son équation d'évolution soit bien connue, les problèmes hydrodynamiques peuvent être extrêmement compliqués, par exemple si la géométrie est complexe ou encore si la vitesse du fluide est « élevée ». On parle généralement plutôt du nombre de Reynolds $Re = \rho LV/\eta$ que de la vitesse, où L est une dimension caractéristique de l'écoulement, V une échelle de vitesse caractéristique. À haut nombre de Reynolds, des écoulements très compliqués et instationnaires peuvent apparaître. Ainsi, pour étudier des fluides complexes, on choisit généralement

de se placer à bas nombre de Reynolds dans des géométries simples afin de limiter la complexité du problème. La rhéologie est la science qui étudie les fluides complexes et leurs écoulements, et la rhéométrie est la mesure des propriétés rhéologiques.

1.2.1 Principe de la rhéométrie

La géométrie de cisaillement la plus simple est celle où le fluide est cisailé entre deux plans parallèles dont l'un est en mouvement. Les deux plaques sont séparées d'une distance e appelée entrefer ou désigné par l'anglicisme « gap ». Ce dernier terme sera communément employé dans la suite du manuscrit. Un schéma de cette géométrie dite de « cisaillement simple » est représenté sur la figure 1.1. On peut alors définir plusieurs

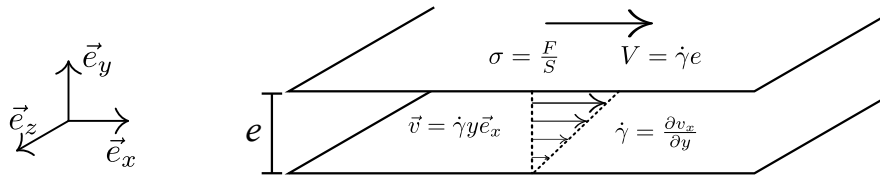


FIGURE 1.1 – Schéma d'un cisaillement simple entre deux plaques parallèles de surface S et écartées d'une distance e . La plaque supérieure est en mouvement à une vitesse V grâce à l'application d'une force \vec{F} . La contrainte appliquée au matériau est $\sigma = F/S$ et le taux de cisaillement subi par le fluide est $\dot{\gamma} = V/e$.

grandeurs. On introduit tout d'abord la contrainte σ appliquée au matériau définie comme la force F appliquée sur la plaque supérieure par unité de surface. Ensuite, le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est donné par $\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{V}{e}$ dans le cas du cisaillement simple. Pour un cisaillement exercé pendant une durée t , la déformation γ vaut $\dot{\gamma}t$.

Ces quelques définitions permettent de séparer deux comportements limites. Dans le cas d'un solide élastique, la contrainte σ est proportionnelle à la déformation γ appliquée : $\sigma = G_0\gamma$ où G_0 est le module élastique, caractéristique du solide étudié. Lorsque l'on cesse d'appliquer la contrainte, le solide élastique reprend sa forme initiale. Dans le cas d'un liquide simple (ou Newtonien), le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est proportionnel à la contrainte appliquée : $\sigma = \eta\dot{\gamma}$ où η est la viscosité du liquide. En mesurant de façon simultanée la contrainte et le taux de cisaillement ou la déformation, il est possible d'en déduire des propriétés intrinsèques du matériau étudié. Les fluides complexes se comportent dans certains cas comme un liquide (le gel à cheveux peut être étalé) et dans d'autres cas comme un solide (mais il garde ensuite sa forme) : il est alors nécessaire d'utiliser une description qui rend compte de ces deux comportements visqueux et élastique.

1.2.2 Courbe d'écoulement

Un fluide simple est un fluide dont la viscosité est constante : indépendante du temps et de la contrainte ou du taux de cisaillement appliqué. À l'inverse, certains fluides semblent « anormalement » faciles ou difficiles à faire s'écouler rapidement comme par exemple un mélange d'eau et de maïzena. Pour ces fluides, la viscosité dépend donc

de la « vitesse » à laquelle ils coulent, ou plus précisément du taux de cisaillement appliqué. Un fluide dont la viscosité augmente avec le taux de cisaillement est dit *rhéoépaississant* alors qu'un fluide dont la viscosité diminue avec le taux de cisaillement est dit *rhéofluidifiant*. La figure 1.2 présente des courbes d'écoulement typique pour ces fluides. Certains matériaux comme le gel à cheveux présentent un comportement solide

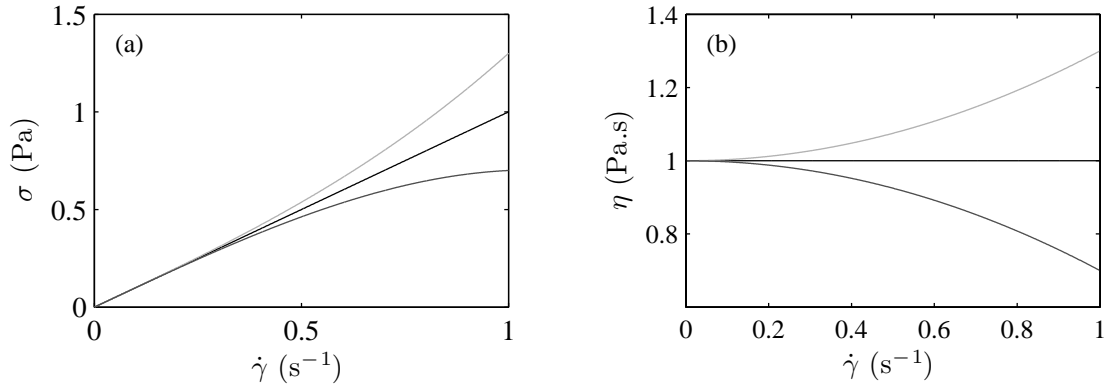


FIGURE 1.2 – Courbe d'écoulement pour un fluide newtonien (---), rhéofluidifiant (—) et rhéoépaississant (· · ·). (a) Contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et (b) viscosité $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

en-deçà d'une certaine contrainte dite seuil σ_y , la contrainte appliquée à un tel fluide ne tend donc pas vers 0 lorsque le taux de cisaillement diminue. Un exemple typique de courbe d'écoulement que l'on peut obtenir pour ce genre de fluide est présenté sur la figure 1.3. Des exemples de courbes d'écoulement obtenues expérimentalement

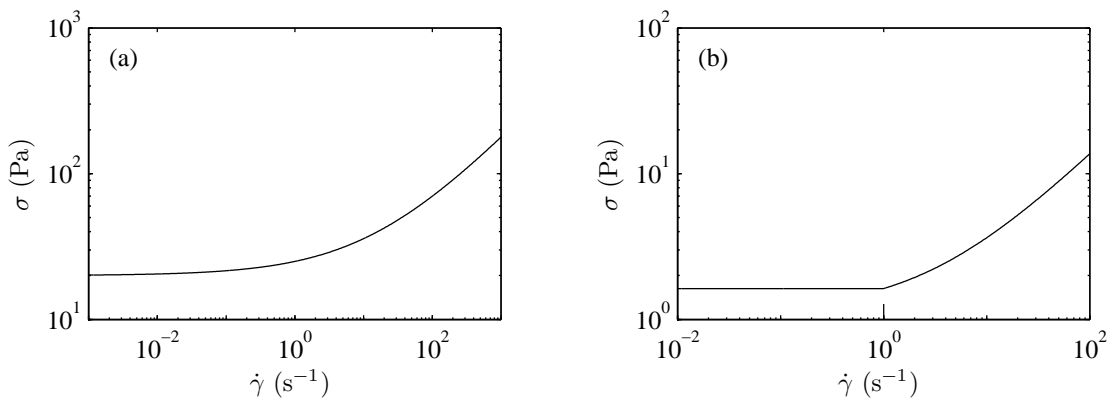


FIGURE 1.3 – (a) Courbe d'écoulement typique pour un fluide à seuil. La courbe tracée suit la loi d'Herschel-Bulkley : $\sigma = \sigma_0 + k\dot{\gamma}^n$. (b) Courbe d'écoulement en présence d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ en dessous duquel le fluide ne s'écoule pas.

sont présentées sur la figure 1.4. Les solutions de polymères sont un exemple de fluide rhéofluidifiant. Les fluides rhéoépaississants sont moins nombreux, mais on peut citer le mélange eau-maïzena déjà mentionné. La mayonnaise est un exemple de fluide à seuil.

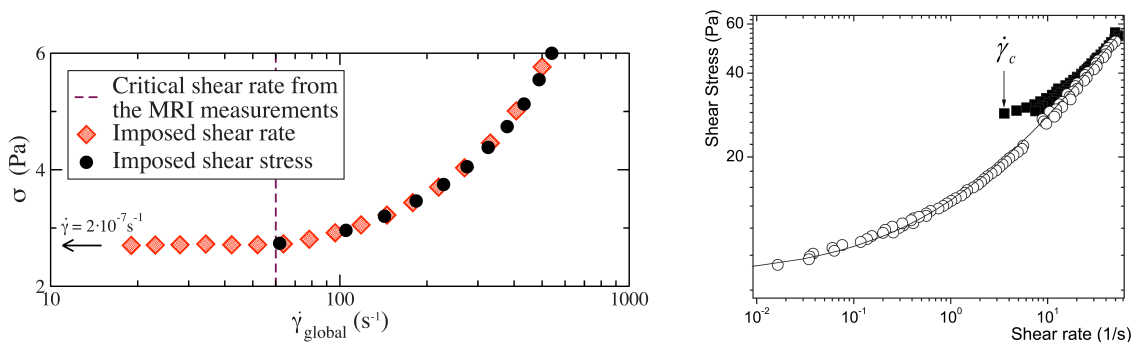


FIGURE 1.4 – Exemples de courbes d’écoulement expérimentales pour des fluides à seuil : (a) suspension de particules colloïdales dans de l’eau salée [Møller *et al.*, 2008] et (b) émulsion d’eau dans de l’huile en présence de Bentonite (■) et sans Bentonite (○) [Ragouilliaux *et al.*, 2007].

1.2.3 Rhéométrie oscillatoire

L’étude de la courbe d’écoulement $\sigma = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$ est adaptée aux liquides. Afin d’étudier un comportement solide, il est plus adapté de limiter les déformations pour sonder l’élasticité du matériau. Ainsi, si on applique une déformation sinusoïdale de faible amplitude $\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$, la réponse en contrainte est elle aussi sinusoïdale. En notation complexe, la déformation $\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$ conduit donc à une contrainte $\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$ où δ est le déphasage entre le signal de déformation et celui de contrainte. On définit le module complexe G^* tel que : $\sigma^*(t) = G^* \gamma^*(t)$. Il vaut donc

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} \quad (1.1)$$

où $G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta$ et $G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de G^* . Pour un solide élastique, nous avons vu que $\sigma = G_0 \gamma$. Ainsi dans ce cas limite, le module G' vaut simplement G_0 , d’où son appellation de *module élastique*. À l’inverse, dans le cas d’un fluide purement visqueux, nous avons vu que $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ soit $\sigma^* = i\eta \omega \gamma^*$ et $G'' = \omega \eta$, d’où son appellation de *module visqueux*. Ainsi, pour un matériau quelconque, on peut mesurer les modules G' et G'' afin de caractériser s’il se comporte plutôt comme un solide ou comme un liquide. Le déphasage dépend a priori de la fréquence à laquelle on sollicite l’échantillon. On parle alors de viscoélasticité. Dans la section suivante, nous décrivons succinctement la mise en œuvre pratique de la caractérisation rhéologique d’un fluide complexe.

1.3 Principe de fonctionnement d’un rhéomètre

L’appareil de mesure principal du rhéologue est le *rhéomètre*. Un rhéomètre commercial fonctionne généralement en imposant une rotation à un outil, appelé *rotor* (typiquement un cône, un plan ou un cylindre). L’échantillon à étudier est placé dans un récipient « complémentaire » de l’outil utilisé appelé *stator* (typiquement sur un plan pour un outil conique ou plan, ou dans un cylindre concentrique pour un outil

cylindrique). Le rhéomètre impose ensuite au rotor un couple Γ ou une vitesse de rotation Ω . Des schémas des géométries plan-plan, cône-plan, et de Couette (cylindres concentriques) sont présentés sur la figure 1.5. Le gap introduit dans le cadre du cisaillement simple correspond alors à la distance entre le rotor et le stator. Cette distance est généralement faible devant les autres dimensions du système afin de se rapprocher le plus possible d'un cisaillement simple. Connaissant la géométrie des outils utilisés, il est possible de déduire la contrainte appliquée à l'échantillon du couple mesuré par le rhéomètre et le taux de cisaillement de la vitesse de rotation. Pour obtenir une mesure précise, il faut aussi soustraire la contrainte nécessaire pour mettre en mouvement le rotor et en particulier la partie inertielle lors d'oscillations à haute fréquence ou de rampes en vitesse.

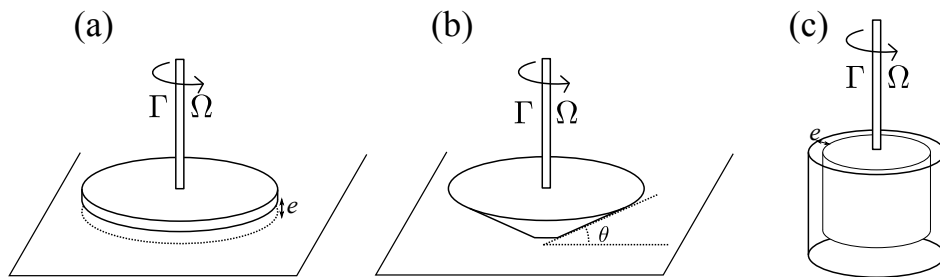


FIGURE 1.5 – Géométries classiques pour un rhéomètre rotatif : (a) géométrie plan-plan, (b) géométrie cône-plan et (c) géométrie de Couette. Le rhéomètre impose un couple Γ ou une vitesse de rotation Ω à l'axe de rotation.

Il existe principalement deux types de rhéomètres [Macosko, 1994] : les rhéomètres à contrainte imposée et les rhéomètres à déformation imposée, les deux se différenciant par la technologie permettant d'imposer la vitesse et de mesurer la contrainte. Les deux types de rhéomètres peuvent travailler soit en imposant la contrainte soit la déformation et ce grâce à des boucles de rétroaction. Il reste toutefois nécessaire pour un rhéomètre à contrainte imposée d'utiliser une boucle de rétroaction pour imposer la contrainte sur un échantillon. En effet, comme nous l'avons dit plus haut, seule une partie de la contrainte imposée par le rhéomètre est appliquée à l'échantillon. Le reste étant lié à l'inertie et aux frottements, la contrainte à imposer varie donc en fonction de la vitesse de rotation. Ce point a été un facteur limitant lorsque nous avons utilisé le rhéomètre MCR-301 comme nous l'expliquerons au paragraphe 8.2 (page 135).

1.4 Écoulements hétérogènes

Nous avons vu que dans le cas des fluides simples, le champ de vitesse dans un cisaillement simple est $\vec{v} = \dot{\gamma}y\vec{e}_x$ (figure 1.1). Un tel écoulement est dit homogène au sens où le taux de cisaillement en chaque point de l'échantillon est égal au taux de cisaillement moyen $\dot{\gamma} = V/e$. Le champ de vitesse obtenu pour un fluide complexe peut être sensiblement différent, c'est-à-dire que le taux de cisaillement local peut ne pas être égal au taux de cisaillement « moyen » imposé par les parois. Or, pour calculer le taux de cisaillement moyen et donc la viscosité du matériau, un rhéomètre commercial

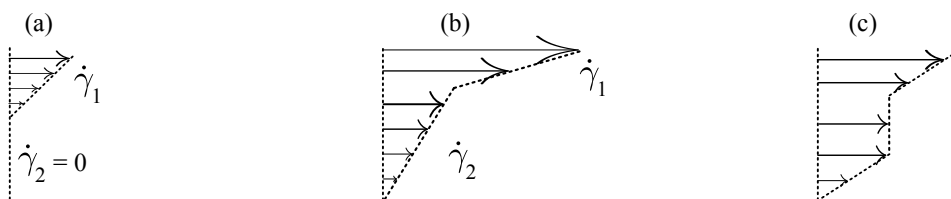


FIGURE 1.6 – Exemples d’écoulements présentant des bandes de cisaillement. (a) Une partie du fluide est arrêtée et une autre partie est cisailée. (b) L’ensemble du fluide est cisailé, mais à deux taux de cisaillement distincts. (c) Le fluide présente une région non cisailée au milieu et deux régions cisailées sur les bords. Le taux de cisaillement local $\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y}$ correspond à la « pente » locale du profil de vitesse.

fait l’hypothèse que le champ de vitesse est celui obtenu pour un fluide newtonien. Il faut donc être prudent par rapport aux mesures indiquées par le rhéomètre lorsque l’on étudie un fluide complexe.

1.4.1 Glissement apparent

Un premier effet qui peut apparaître est le phénomène de glissement apparent¹ aux parois, c’est-à-dire que l’extrapolation à la paroi du profil de vitesse mesuré dans l’échantillon ne coïncide pas avec la vitesse de la paroi. Ce phénomène est généralement interprété par la présence d’une fine couche de lubrification d’une taille très nettement inférieure à l’entrefer. Cette couche de lubrification d’une viscosité très faible devant celle de l’échantillon est soumise à un taux de cisaillement très important pour satisfaire la condition de non glissement à la paroi. Ce glissement n’est donc qu’apparent puisque la vitesse de la couche de lubrification permet de raccorder le profil de vitesse en volume à la vitesse de la paroi.

1.4.2 Bandes de cisaillement

Un autre exemple d’écoulement hétérogène est le phénomène de bande de cisaillement [Ovarlez *et al.*, 2009; Schall et van Hecke, 2010]. Ce phénomène correspond à un écoulement dans lequel plusieurs régions du fluide sont soumises à des taux de cisaillement très différents. Par exemple, certains fluides à seuil ne parviennent pas à s’écouler en dessous d’un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$. Lorsque l’on tente d’imposer un taux de cisaillement $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$, l’écoulement se sépare en deux régions : une région à l’arrêt et une région cisailée à $\dot{\gamma}_c$ de telle sorte que le cisaillement soit en moyenne $\dot{\gamma}$. Ainsi, en dessous de $\dot{\gamma}_c$, la contrainte nécessaire à la mise en écoulement est constante puisqu’elle correspond toujours à l’application d’un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_c$. On peut voir des exemples de courbes d’écoulement correspondant à ce comportement sur les figures 1.3 (b) et 1.4. Des exemples d’écoulements hétérogènes sont résumés sur la figure 1.6. Il existe plusieurs façon d’interpréter ces écoulements hétérogènes. Il peut s’agir d’une compétition entre vieillissement et rajeunissement induit par le cisaillement [Coussot *et al.*, 2002;

1. Ce glissement ne doit pas être confondu avec celui observé à l’échelle microscopique pour des fluides simples [Charlaix *et al.*, 2010].

Møller *et al.*, 2008] : par exemple, dans le cas de suspensions attractives, les particules ont tendance à s'agréger sous l'effet de l'attraction alors que le cisaillement tend à les séparer. Dans d'autres cas, les bandes de cisaillement peuvent s'expliquer par un couplage entre l'écoulement et le champ de concentration [Besseling *et al.*, 2010; Fall *et al.*, 2010] : l'écoulement peut induire une migration des particules et, donc une hétérogénéité spatiale des propriétés du matériau. Enfin, la structure du fluide peut changer localement sous l'effet du cisaillement : c'est le cas des « micelles géantes » qui s'alignent en un état nématique coexistant avec un état isotrope [Berret, 2006].

Il faut noter que dans le cas d'un écoulement hétérogène, le rhéomètre utilise le taux de cisaillement déduit de sa vitesse de rotation, ce qui n'est pas nécessairement le taux de cisaillement auquel est réellement soumis l'échantillon. Il faut donc être prudent et une mesure locale des profils de vitesses est indispensable pour connaître les propriétés intrinsèques d'un matériau.

1.5 Importance des mesures locales

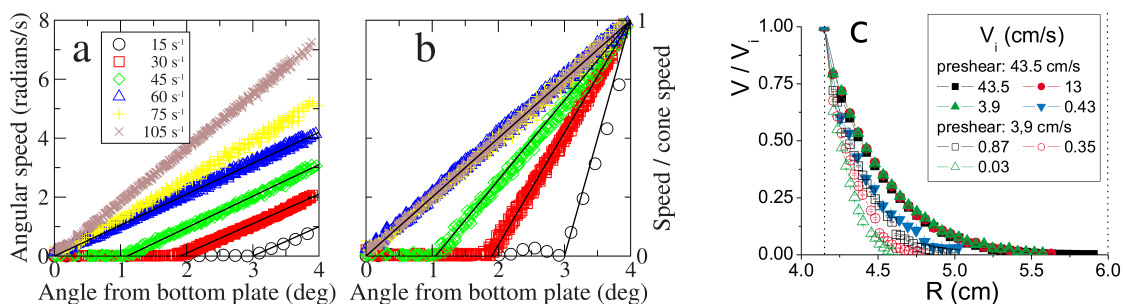


FIGURE 1.7 – (a) Profils de vitesses obtenus par PIV en géométrie cône-plan pour une suspension colloïdale de particules de Ludox dans de l'eau. La figure (b) présente les mêmes données en normalisant par la vitesse de rotation du cône [Møller *et al.*, 2008]. La zone de fluide à l'arrêt occupe une région de l'espace d'autant plus petite que le taux de cisaillement est élevé. (c) Profils de vitesses obtenus en RMN pour une suspension dense de particules non-Browniennes dans une huile silicone [Huang *et al.*, 2005]. Dans ces deux cas, l'écoulement n'est pas homogène et la visualisation directe des profils de vitesses apporte une information que le rhéomètre seul ne peut pas obtenir.

Une fois pris en compte les paramètres géométriques et les corrections liées aux frottements et à l'inertie, le rhéomètre peut mesurer avec une très bonne précision la contrainte moyenne et la vitesse appliquée à l'échantillon. Toutefois, comme nous l'avons évoqué ci-dessus, lorsque le fluide cisailé est un fluide complexe, il peut apparaître de grandes hétérogénéités dans l'écoulement, de sorte que localement le taux de cisaillement auquel est soumis le matériau peut être très différent de celui que tente d'imposer le rhéomètre en supposant l'écoulement homogène [Larson, 1999; Cates et Evans, 2000]. Ainsi, diverses techniques ont été mises au point pour accéder à la vitesse locale de l'écoulement de façon non intrusive [Manneville, 2009]. On peut citer par exemple des techniques optiques comme celles de « Particle Imaging Velocimetry » (PIV) ou de « Laser Doppler Velocimetry » (LDV) qui utilisent la diffusion de la lumière par des

objets présents dans le fluide (que l'on peut éventuellement rajouter comme traceurs si besoin) [Cummins et Pike, 1977; Berne et Pecora, 2000]. Toutefois ces techniques optiques nécessitent que les milieux étudiés soient suffisamment transparents ce qui n'est pas toujours le cas, comme par exemple dans les gels de noir de carbone qui font l'objet de ce manuscrit. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une alternative intéressante pour imager des milieux opaques [Callaghan, 1993; Hanlon *et al.*, 1998; Raynaud *et al.*, 2002]. Cette technique présente toutefois un coût important de mise en œuvre. Des exemples de profils de vitesse obtenus par PIV et par RMN sont présentés sur la figure 1.7. La mesure des profils de vitesse peut permettre par exemple de remonter à une courbe d'écoulement locale, c'est-à-dire une courbe d'écoulement pour laquelle le taux de cisaillement tracé en abscisse n'est pas celui indiqué par le rhéomètre, mais celui mesuré localement à l'intérieur de l'entrefer en dérivant simplement le profil de vitesse. La figure 1.8 présente deux exemples de « rhéologie locale ». Cette courbe d'écoulement locale permet de s'affranchir de certains artefacts comme le glissement ou les bandes de cisaillement puisque le taux de cisaillement est mesuré directement.

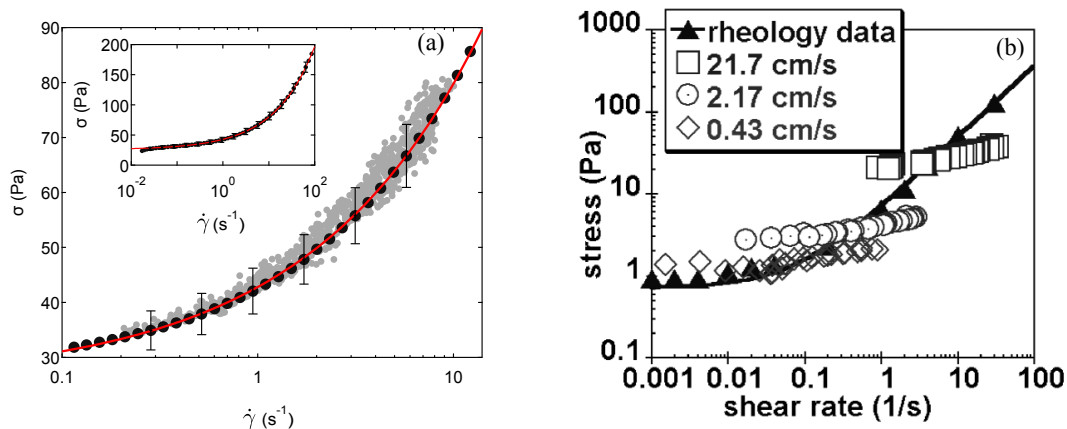


FIGURE 1.8 – Comparaison des rhéologies locale et globale (en traits pleins) dans le cas (a) d'un gel de carbopol [Divoux *et al.*, 2012] et (b) d'une pâte granulaire [Huang *et al.*, 2005]. Dans le cas (a), la courbe obtenue localement est la même que celle obtenue de façon globale. Dans le cas (b), les courbes locales et globales ne correspondent pas, ce qui implique que : (i) soit le matériau est hétérogène, (ii) soit la contrainte et le taux de cisaillement ne sont pas reliés par une équation constitutive simple.

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous utiliserons une technique basée sur la diffusion des ultrasons par des particules échogènes présentes ou introduites dans le fluide [Manneville *et al.*, 2004]. Cette technique nécessite un milieu transparent aux ultrasons dans la gamme de fréquences utilisées ainsi que la présence d'objets diffusant les ultrasons. Elle permet en revanche d'imager des milieux opaques à la lumière et avec une résolution de l'ordre de 40 μm . Nous reviendrons plus en détail sur cette technique dans le chapitre 6.

1.6 Organisation du manuscrit

Le manuscrit est structuré selon deux parties distinctes. La première partie concerne la structuration spatiale induite par le cisaillement dans des suspensions attractives lorsqu'elles sont confinées dans un petit entrefer. Le chapitre 2 présentera un aperçu des structures qui peuvent apparaître dans des fluides complexes lorsqu'ils sont cisailés. Nous décrirons plus particulièrement le cas où les structures sont alignées selon la direction de la vorticité de l'écoulement de cisaillement. La description des techniques expérimentales de cisaillement mises en œuvres pour obtenir des structures ainsi que des méthodes d'analyses utilis es pour les étudier fera l'objet du chapitre suivant. Le quatrième chapitre présentera les résultats expérimentaux obtenus dans des gels de noir de carbone et dans des suspensions de billes de verre rendues attractives. Des simulations numériques de dynamique moléculaire reproduisant le phénomène de structuration seront discut es dans le cadre du cinquième chapitre.

La deuxième partie concerne la mise en écoulement (ou fluidification) de gels de noir de carbone lors de l'application d'une contrainte ou d'un cisaillement. Le sixième chapitre expliquera en quoi consiste la transition de fluidification et présentera la technique de vélocimétrie ultrasonore qui nous a permis de l'étudier dans le cas des gels de noir de carbone. La fluidification dans le cas d'une contrainte appliqu e constante sera  tudi e dans le chapitre 7 et le chapitre 8 étendra cette étude au cas d'une contrainte oscillante. Le neuvième chapitre présentera le comportement des gels de noir de carbone lorsqu'ils sont soumis à un cisaillement constant. Dans ces trois chapitres, le comportement sera étudié à la fois à l'aide de l'information rhéologique globale fournie par le rhéomètre et grâce à l'analyse des profils de vitesses locaux.

Ces deux parties sont suivies d'une brève conclusion générale et d'une annexe sur des simulations numériques de lits fluidisés qui ont fait l'objet d'une collaboration.

Première partie

STRUCTURATION SOUS CISAILLEMENT
DE SYSTÈMES ATTRACTIFS CONFINÉS

Chapitre 2

Le couplage microstructure-écoulement

Sommaire

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Fluide complexe et microstructure | 24 |
| 2.2 | Structure d'un gel attractif | 25 |
| 2.3 | Microstructure sous cisaillement | 26 |
| 2.4 | Structures induites par le cisaillement selon la vorticité . | 28 |
| 2.5 | Cas du noir de carbone | 30 |

2.1 Fluide complexe et microstructure

Nous avons vu au chapitre 1 que les fluides complexes ont un comportement rhéologique différent de celui des fluides simples. Ce comportement est lié à la microstructure du fluide. Celle-ci est présente à une échelle mésoscopique, située entre l'échelle moléculaire du solvant et l'échelle macroscopique de l'échantillon. Du fait de la très grande diversité de microstructure, les fluides complexes présentent une grande variété de comportements. Quelques exemples de microstructures sont présentés sur la figure 2.1.

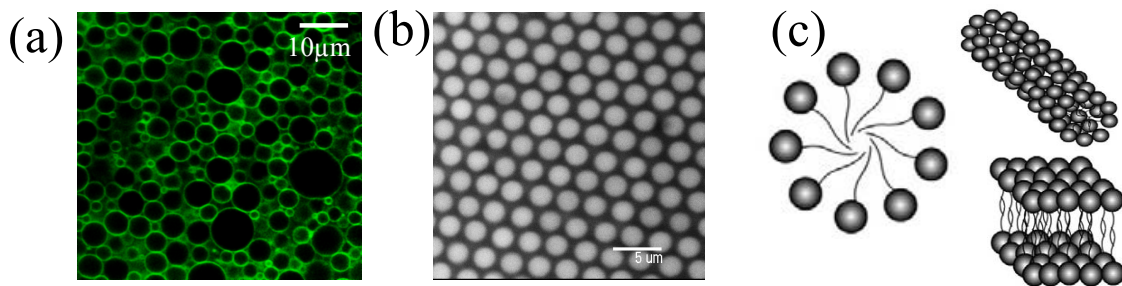


FIGURE 2.1 – (a) Photographie au microscope confocal d'émulsions de dodécane dans un mélange eau-glycérol [Weeks, 2007]. (b) Photographie au microscope confocal de suspensions concentrées de PMMA [Weeks, 2007]. (c) Schéma de l'organisation de molécules tensioactives à différentes concentrations [Tognisso, 2011]. Ces trois images illustrent la présence d'une microstructure¹.

On peut voir sur la figure 2.1 (a) une photographie prise au microscope confocal d'une émulsion de dodécane dans un mélange eau-glycérol. Les sphères qui apparaissent sur la photographie sont des gouttelettes d'huile dont le contour a été rendu fluorescent [Weeks, 2007]. Un exemple de suspension concentrée de billes de PMMA de $2,3 \mu\text{m}$ de diamètre est présenté sur la figure 2.1 (b). Un ordre cristallin apparaît ici à l'échelle microscopique. Dans ces deux cas, la microstructure est dans un état bloqué, chaque élément étant maintenu à sa position par la répulsion avec ses proches voisins. Un exemple de microstructure pour des solutions de molécules tensioactives est présenté sur la figure 2.1 (c) : les molécules présentent une tête hydrophile et une queue hydrophobe et sont mises en solution dans un milieu aqueux. Les molécules se rassemblent sous forme de micelles afin de minimiser les contacts entre leur queue hydrophobe et le solvant. En fonction de la concentration en tensioactifs et en sels ajoutés, elle peuvent prendre différentes formes : sphériques, cylindriques ou bicouches [Israelachvili, 2010].

Ainsi, les fluides complexes présentent une immense variété de microstructures qui sont à l'origine de leur comportement macroscopique. Dans la suite du manuscrit, nous nous intéressons plus particulièrement au cas de gels attractifs, c'est-à-dire des suspensions relativement diluées de particules colloïdales qui présentent une interaction attractive entre elles.

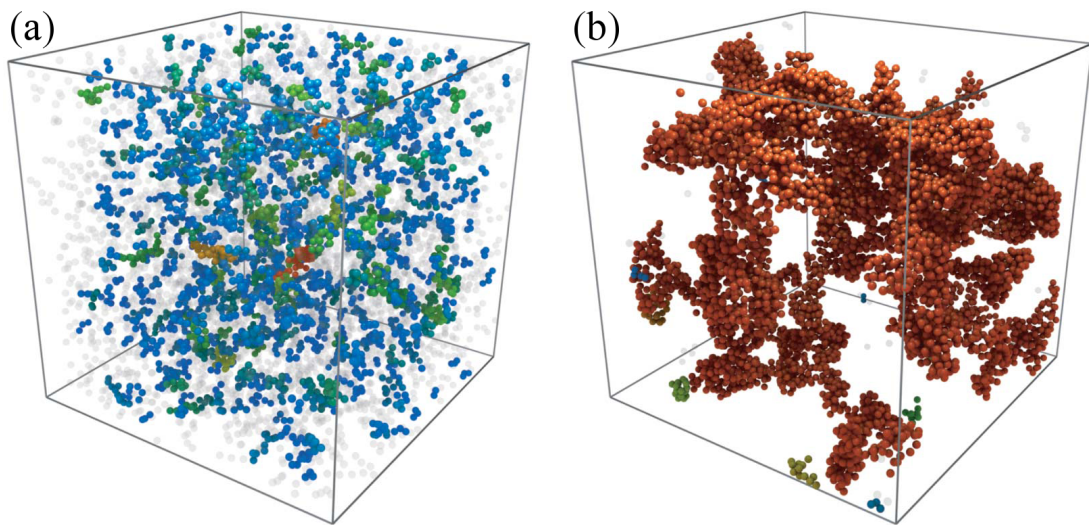


FIGURE 2.2 – Reconstruction de structure tridimensionnelle de suspensions colloïdales attractives à partir d’images prises au microscope confocal [Lu *et al.*, 2008]. Les couleurs des particules sont d’autant plus chaudes qu’elles appartiennent à un agrégat de grande taille. Sur la figure (a), la portée et l’intensité de l’interaction sont trop faibles pour qu’un gel se forme. À l’inverse, sur la figure (b) les particules forment un gel qui connecte les différents bords du volume étudié par des chaînes de particules.

2.2 Structure d’un gel attractif

Les figures 2.2 et 2.3 présentent des microstructures de gels colloïdaux attractifs. Dans le cas de l’émulsion ou de la suspension présenté figure 2.1 (a) et (b), les composants de la microstructure occupent une grande partie de l’espace. À l’inverse, dans le cas de gels attractifs, la microstructure peut être extrêmement lâche comme on peut le voir sur la figure 2.2.

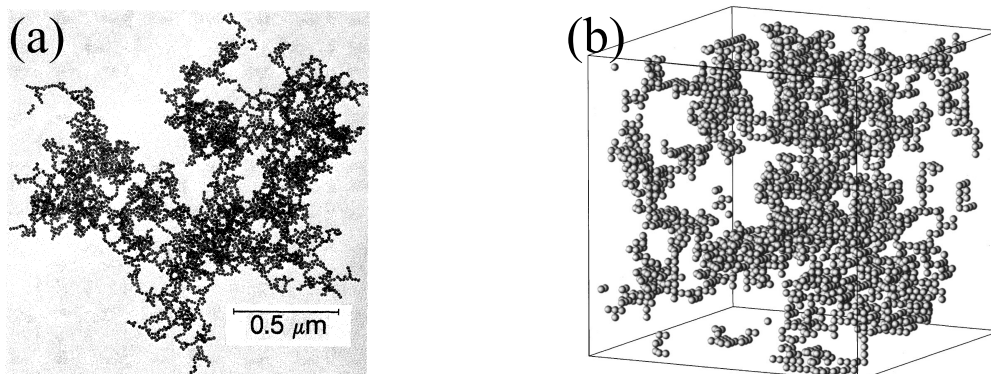


FIGURE 2.3 – (a) Photographie d’une suspension colloïdale de particules d’or prise au microscope confocal [Weitz et Oliveria, 1984] (b) Simulation numérique de DLCA à trois dimensions [Terao *et al.*, 1998]

1. Les références indiquées dans les légendes des figures correspondent aux publications dont elles sont extraites.

Cette structure très lâche trouve son origine dans le mécanisme de formation du gel. Dans le cas de particules pour lesquelles l'énergie d'attraction est suffisamment grande devant celle de l'agitation thermique $k_B T$, une fois que deux particules sont en contact, elles ne se séparent pas sous l'effet de l'agitation thermique. Ainsi, si l'on part d'un état où aucune particule n'est en contact, les particules vont diffuser et s'agréger les unes aux autres. Les agrégats ainsi formés vont eux aussi diffuser et rencontrer d'autres particules ou d'autres agrégats auxquels ils vont se fixer. Ce mécanisme appelé DLCA (en anglais : Diffusion Limited Cluster Aggregation) est à l'origine de la formation du gel [Weitz *et al.*, 1984]. Au bout d'un certain temps, le gel connecte un bord du récipient à l'autre par des chaînes de particules : il se trouve alors à « l'arrêt dynamique » car les particules ne peuvent plus diffuser. Deux exemples de structures microscopiques obtenues expérimentalement et numériquement par un mécanisme DLCA sont présentés sur la figure 2.3. La structure obtenue est différente lorsque les particules sont confrontées à une barrière de potentiel avant de pouvoir se coller les unes aux autres, on parle alors de RLCA (en anglais Reaction Limited Cluster Aggregation) puisque la dynamique est cette fois dépendante de la probabilité de passer cette barrière de potentiel [Weitz *et al.*, 1985]. Nous ne nous étendrons pas sur ces mécanismes de formation ici ni sur les interactions entre les particules. Pour plus d'informations le lecteur pourra se référer à Russel *et al.* [1992].

Cette microstructure donne aux gels leurs propriétés macroscopiques. En effet, les déformations et les réarrangements possibles de la microstructure conduisent généralement à des comportements non-newtoniens. Lorsque le matériau est soumis à un champ externe, cette microstructure peut se réorganiser en fonction du champ (électrique, magnétique ou champ de force par exemple [Sakurai, 2008]). Dans la suite, nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'effet d'un champ de contrainte ou de déformation imposé aux parois du système.

2.3 Microstructure sous cisaillement

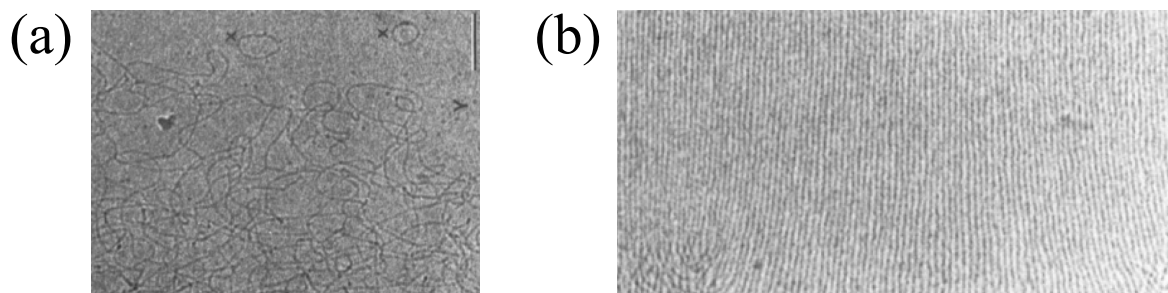


FIGURE 2.4 – Visualisation par cryo-TEM d'une solution de micelles cylindriques géantes (a) au repos et (b) après cisaillement [Clausen *et al.*, 1992]. La structure anisotrope induite par le cisaillement est très nettement visible sur la figure (b). La barre noir verticale en haut à droite de la figure (a) représente 100 nm.

L'apparition d'un ordre induit par un cisaillement a été constatée dans de très nombreux systèmes. On peut citer par exemple : des suspensions colloïdales concentrées [Ackerson et Pusey, 1988], des solutions de polydiméthylsiloxane ensemencées

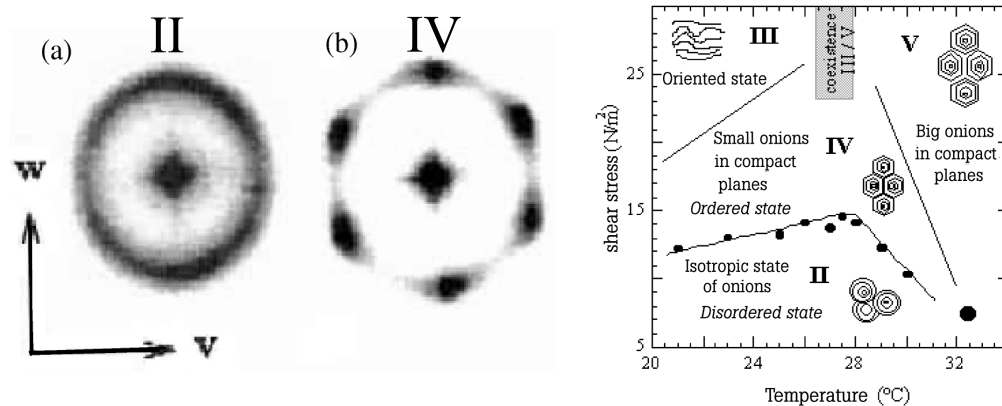


FIGURE 2.5 – Motif de diffusion de la lumière par des phases de vésicules multilamellaires (« oignons ») (a) au repos et (b) sous cisaillement. Le diagramme de phase présente l'évolution de l'organisation du système en fonction de la contrainte appliquée et de la température [Wunenburger *et al.*, 2001].

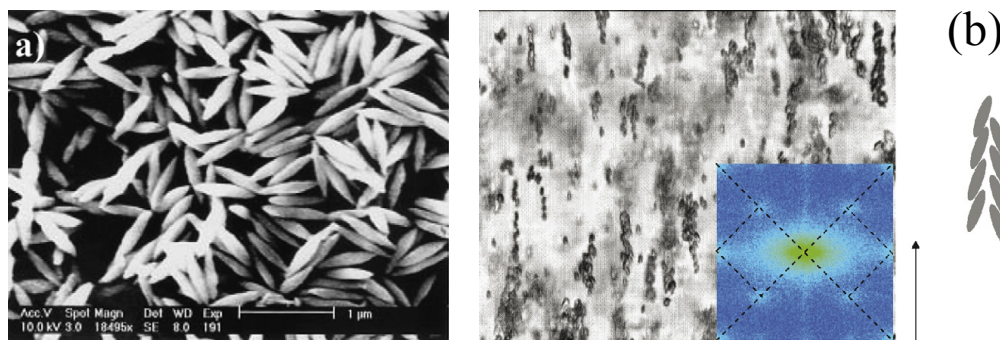


FIGURE 2.6 – (a) Particules colloïdales anisotropes d'hématite et (b) organisation lorsque l'on applique un cisaillement (représenté par la flèche noire) : les particules s'alignent selon le champ de vitesse de l'écoulement [Gunes *et al.*, 2008].

de particules colloïdales de silice [DeGroot *et al.*, 1994], des solutions de tensioactifs [Clausen *et al.*, 1992; Roux *et al.*, 1993; Berret *et al.*, 1994; Decruppe *et al.*, 1995; Wunenburger *et al.*, 2001] (figures 2.4 et 2.5), des suspensions de particules colloïdales elliptiques [Gunes *et al.*, 2008] (figure 2.6) ou bien encore dans des solutions de polymères [Hobbie *et al.*, 2004]. Cette liste ne se veut pas exhaustive mais vise à montrer que ce type de phénomène est fréquent dans un grand nombre de systèmes.

L'exemple des phases lamellaires cisillées (figure 2.5) permet de voir que les structures peuvent présenter un « diagramme de phase hors équilibre ». Par exemple, pour une température de 24°C, le système peut adopter différents états en fonction de la contrainte : un état isotrope d'oignons ($\sigma < 13$ Pa), une phase d'oignons ordonnés ($13 < \sigma < 23$ Pa) et une phase orientée ($\sigma > 23$ Pa). Les particules colloïdales ellipsoïdales (figure 2.6) s'orientent elles aussi selon la direction de l'écoulement.

Dans cette thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au cas où les structures formées sont alignées non pas selon l'écoulement de cisaillement, mais perpendiculairement à celui-ci : c'est-à-dire selon la direction de la vorticité.

2.4 Structures induites par le cisaillement selon la vorticité

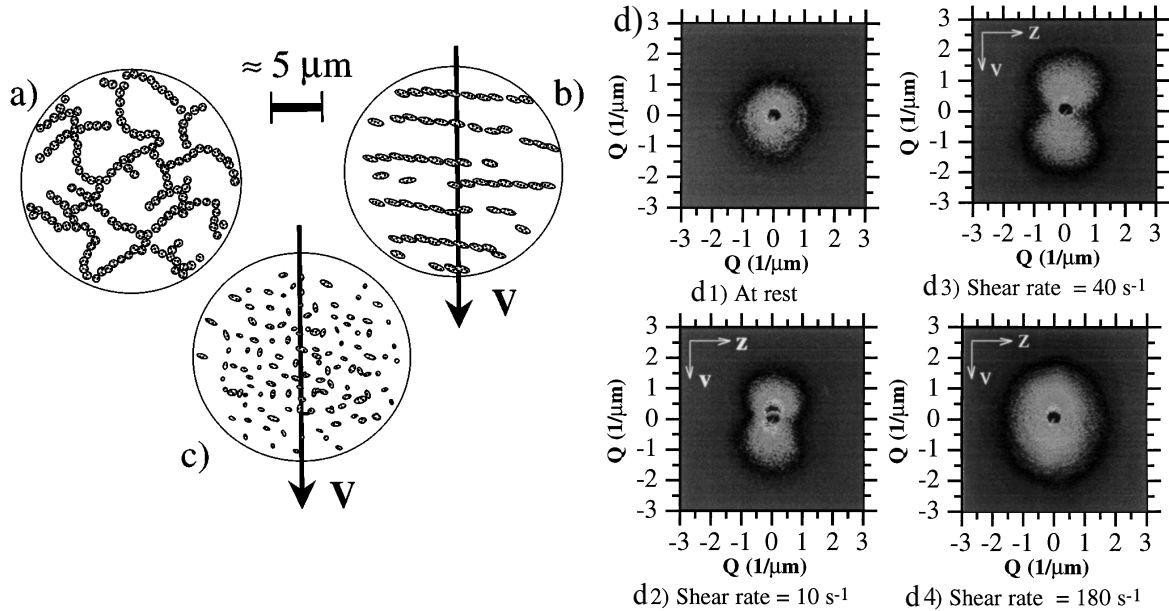


FIGURE 2.7 – Schéma indiquant la structure supposée d'un gel de laponite (a) au repos, (b) sous cisaillement et (c) à haut taux de cisaillement. Les figures (d1–4) montrent les motifs de diffraction de la lumière dans les différents cas : (d1) au repos, (d2–3) sous cisaillement et (d4) à haut taux de cisaillement [Pignon *et al.*, 1997]. Le système forme sans doute des structures lorsqu'il est cisailé, mais redevient isotrope lorsque le taux de cisaillement est élevé (180 s^{-1}).

Dans les cas présentés dans le paragraphe précédent, les structures étaient pour la plupart alignées selon la direction de l'écoulement. Des structures alignées selon la vorticité apparaissent dans d'autres systèmes cisailés. Par exemple, Hobbie et Migler [1999] ont observé la déformation selon la vorticité de gouttelettes dans des émulsions de polymères viscoélastiques (contrairement au cas newtonien). Cet alignement a été interprété en terme d'instabilité élastique dans les gouttelettes de fluide viscoélastique. Le but des expériences et des simulations présentées dans cette partie sera de comprendre à quelles conditions des structures peuvent se former selon la vorticité dans le cas de suspensions de particules attractives.

Pignon *et al.* [1997] ont observé par diffusion de la lumière que des structures apparaissent dans des gels de laponite (une argile). Le motif qu'ils observent au repos indique une structure isotrope, l'anisotropie se développant lorsque le système est cisailé. La figure de diffraction indique alors que les structures sont organisées perpendiculairement à l'écoulement. Lorsque le cisaillement est trop élevé, le motif de diffraction se rapproche de celui observé au repos : le système redevient isotrope. Des motifs de diffraction ainsi qu'un schéma représentant un scénario possible sont présentés sur la figure 2.7.

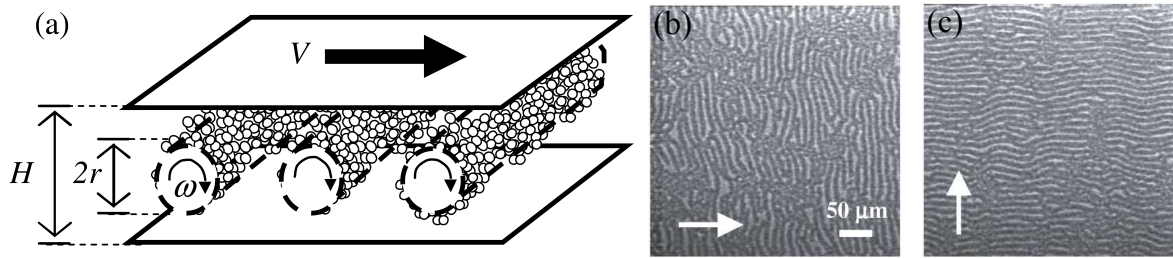


FIGURE 2.8 – (a) Schéma des structures alignées selon la vorticité dans une émulsion d’eau dans de l’huile. (b-c) Images obtenues après cisaillement pour une hauteur de confinement de $12 \mu\text{m}$ [Montesi *et al.*, 2004].

Des structures ont aussi été observées par visualisation directe dans des émulsions d’eau dans de l’huile [Montesi *et al.*, 2004]. Quelques images sont présentées sur les figures 2.8 (b-c) et une organisation de la structure microscopique est proposée sur la figure 2.8 (a). Ce schéma présentant de nombreuses gouttelettes qui forment un cylindre en rotation solide doit toutefois être nuancé. En effet, les auteurs indiquent que le rayon moyen de leurs gouttes vaut $8 \mu\text{m}$ alors que les structures ont été observées pour des hauteurs de confinement variant entre 12 et $20 \mu\text{m}$. Les auteurs nous ont confirmé directement que la distance entre les plaques ne permet pas de placer plus de deux gouttelettes entre les plaques qui imposent le cisaillement. La formation et l’élongation des structures selon la vorticité a été interprétée comme étant due à une différence de contraintes normales N_1 négative (avec $N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ où x est la direction de l’écoulement, y la direction du gradient de vitesse et $\bar{\sigma}$ est le tenseur des contraintes). Il faut toutefois noter que les mesures de N_1 ont été effectuées avec un gap de $650 \mu\text{m}$ alors que les structures apparaissent en dessous de $20 \mu\text{m}$.

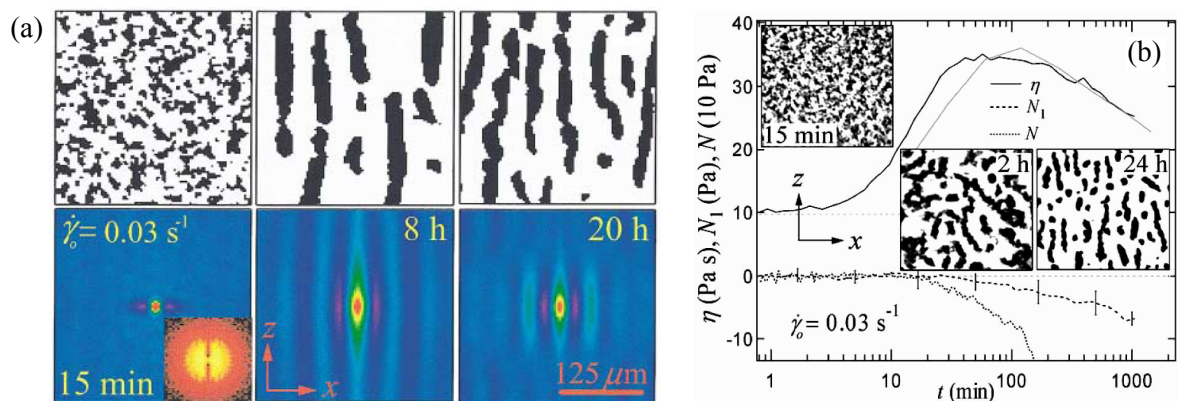


FIGURE 2.9 – (a) Images par observation directe (en haut) et fonctions de corrélation correspondantes (en dessous) au cours du temps pour une suspension de nanotubes de carbone cisailée en rotation plan-plan à $0,03 \text{ s}^{-1}$ dans un entrefer de $50 \mu\text{m}$. (b) Rhéologie obtenue en cône-plan avec en insert des images obtenues en plan-plan avec un gap de $50 \mu\text{m}$. η est la viscosité, N_1 est la première différence de contraintes normales et N est la deuxième différence de contrainte normale [Lin-Gibson *et al.*, 2004].

Des structures orientées selon la vorticité ont aussi pu être visualis es dans des suspensions de nanotubes de carbone [Lin-Gibson *et al.*, 2004; Hobbie et Fry, 2006; Majumdar *et al.*, 2011]. Des images extraites de Lin-Gibson *et al.* [2004] sont pr sent es sur la figure 2.9. Cette fois aussi, des valeurs négatives de la première différence de contrainte normale N_1 ont été rapport es. Toutefois la géométrie de mesure pour N_1 n'est pas la même que celle dans laquelle les structures ont été observ es. Les nanotubes ont un diamètre de 50 nm et une longueur d'environ 12 μm : il y a donc a priori de nombreux nanotubes mis en jeu dans un rouleau puisque le gap utilisé est de 50 μm contrairement aux émulsions pr sent es ci-dessus. Le schéma de la figure 2.8 (a) est donc plus adapté dans ce cas, bien que les objets microscopiques ne soient plus des gouttelettes mais des cylindres.

2.5 Cas du noir de carbone

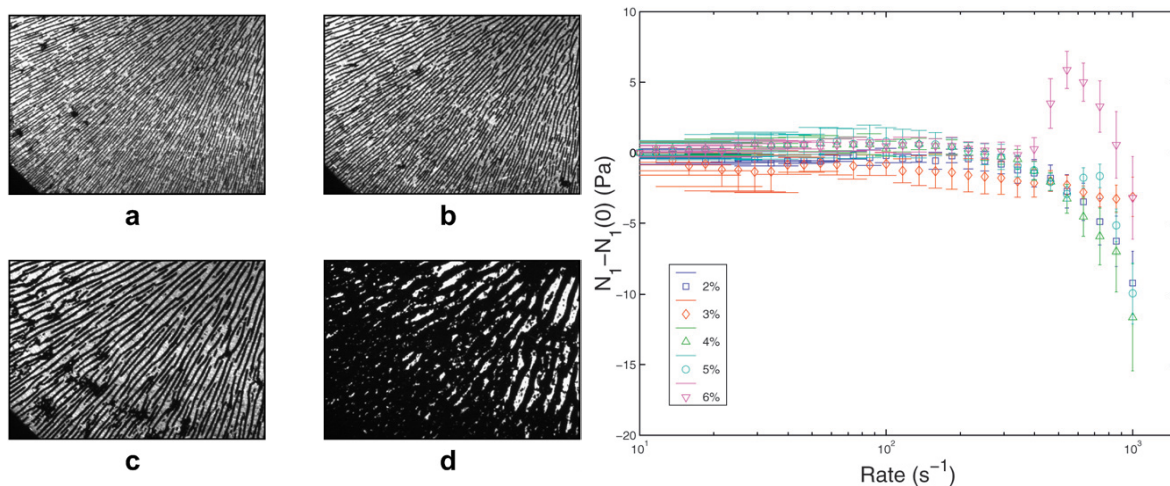


FIGURE 2.10 – Microstructure de gels de noir de carbone à 2% en masse cisailé à $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ avec un gap de (a) 25 μm ; (b) 50 μm ; (c) 100 μm et (d) 250 μm . (e)  volution de la première différence de contrainte normale (par rapport à la valeur de départ $N_1(0)$) en fonction du taux de cisaillement [Osuji et Weitz, 2008].

Osuji et Weitz [2008] ont observé des structures form es de particules dans une suspension dilu e de noir de carbone dans de l'huile. Le noir de carbone est constitué de petites particules de quelques centaines de nanomètre, sa structure sera d taill e au paragraphe 3.2.1 (page 34). Ces structures ont été observ es sous un rhéomètre en plan-plan et s'alignent selon la vorticité. Une fois encore, des forces normales négatives ont été mesur es. Elles apparaissent à haut taux de cisaillement ($\dot{\gamma} \geq 300 \text{ s}^{-1}$) et persistent sur des temps longs en l'absence de cisaillement [Negi et Osuji, 2009b]. Lors de l'application d'un cisaillement « faible » ($\dot{\gamma} < 300 \text{ s}^{-1}$) après avoir cisailé à fort taux de cisaillement, les contraintes normales relaxent rapidement. Les auteurs associent cette relaxation des contraintes normales avec la formation des structures. Il convient de noter toutefois que les auteurs précisent que les contraintes normales ne sont mesur es de façon fiable que pour les échantillons dont la concentration dépasse 4% en masse alors qu'ils observent

les structures pour des échantillons moins concentrés (2–3%). De plus, les contraintes normales relaxent a priori même pour des taux de cisaillement auxquels les structures n'apparaissent pas ($10 < \dot{\gamma} < 200 \text{ s}^{-1}$).

Osuji et Weitz [2008] ont observé qualitativement que la taille des structures augmente en proportion du gap et qu'elle était légèrement plus grande que le gap. Toutefois la résolution de leur mesure est de $20 \mu\text{m}$. Une mesure quantitative de cette grandeur sera effectuée au paragraphe 4.3.1 (page 55). Aux temps longs les structures disparaissent et n'existent donc que lors d'un état transitoire. Les auteurs associent cet état transitoire au fait que les contraintes normales ont fini de relaxer. En plan-plan, la disparition des structures a tout d'abord lieu à la périphérie du plan où le taux de cisaillement est le plus élevé puis se propage vers l'intérieur du plan. Les structures ont aussi été observées en géométrie cône-plan où elles disparaissent là aussi d'abord à la périphérie. Osuji et Weitz [2008] interprètent ceci par le fait que les structures sont plus stables lorsque l'entrefer est faible. Ce point est confirmé par le fait qu'ils n'observent aucune structuration en plan-plan pour un gap supérieur à $750 \mu\text{m}$. Des observations similaires ont été réalisées dans des suspensions d'alumine dans un mélange huile/tetradécane [Negi et Osuji, 2009a].

La partie I est consacrée à l'étude de ce phénomène de structuration selon la vorticité. Nous nous sommes intéressés tout particulièrement aux gels de noir de carbone dans la continuité des travaux de Osuji et Weitz [2008]. Nous avons aussi étudié à une échelle plus macroscopique des suspensions de billes de verre dans de l'huile. Le chapitre 3 sera consacré à la présentation des échantillons et des méthodes expérimentales utilis es. Le chapitre 4 (page 49) présentera les résultats obtenus expérimentalement. Enfin le chapitre 5 (page 69) décrira les simulations numériques que nous avons réalisées ainsi que les résultats auxquels elles ont conduit.

Chapitre 3

Matériel et méthodes

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.1 | Introduction | 34 |
| 3.2 | Échantillons | 34 |
| 3.2.1 | Gels de noir de carbone | 34 |
| 3.2.2 | Suspensions de billes de verre | 36 |
| 3.3 | Systèmes expérimentaux | 37 |
| 3.3.1 | Translation | 37 |
| 3.3.2 | Rotation | 40 |
| 3.3.3 | Cellule de Couette | 41 |
| 3.4 | Traitement de données | 42 |
| 3.4.1 | Mesure de la taille des rouleaux | 42 |
| 3.4.2 | Mesure de la longueur d'onde | 44 |
| 3.4.3 | Mesure du taux de cisaillement critique | 45 |
| 3.4.4 | Mesures concernant la dynamique de formation | 46 |

3.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les systèmes expérimentaux sur lesquels nous avons étudié le phénomène de structuration sous cisaillement ainsi que les méthodes qui ont été employées pour caractériser les structures et leur dynamique de formation. Nous présenterons dans un premier temps les deux fluides sur lesquels nous avons travaillé. Dans un deuxième temps, nous détaillerons les géométries utilisées pour cisailier les fluides. Finalement, nous verrons quelles méthodes d'analyse et de traitement de données ont été utilisées afin de caractériser le phénomène.

3.2 Échantillons

3.2.1 Gels de noir de carbone

Structure

Le noir de carbone (en anglais « Carbon Black », CB) est une poudre noire obtenue par combustion incomplète d'hydrocarbures gazeux ou liquides. À l'opposé de la suie qui contient encore des impuretés (comme de l'huile ou des restes d'hydrocarbures par exemple), le CB est constitué uniquement de carbone. Il est produit commercialement et largement utilisé dans l'industrie, en particulier pour ses propriétés électriques [Jäger et McQueen, 2001; Pantea *et al.*, 2003]. On le trouve dans des caoutchoucs où il permet de changer les propriétés mécaniques (par exemple les pneus de voiture pour les renforcer [Medalia, 1970]), dans des plastiques pour les rendre conducteurs (par exemple pour des emballages de matériel électronique) ou encore dans des encres puisqu'il absorbe fortement la lumière [Bond et Bergstrom, 2006; Chylek *et al.*, 1995].

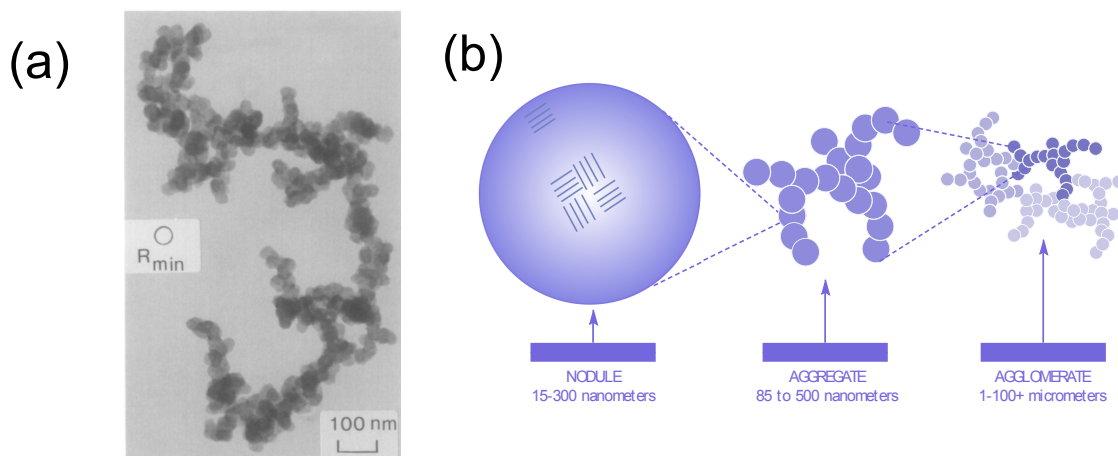


FIGURE 3.1 – (a) Image au microscope électronique d'un agrégat de noir de carbone (tirée de Ehrburger-Dolle *et al.* [1990]). (b) Schéma illustrant la hiérarchie élément unique (ou « nodule ») - agrégat - agglomérat dans les gels de noir de carbone (tiré du guide de l'utilisateur de l'International Carbon Black Association, <http://www.carbon-black.org>).

Nous avons fabriqué des gels en dispersant des particules de CB (Cabot Vulcan XC72R, densité 0.8, taille typique des agrégats : 200 nm) dans de l'huile. Ces particules sont des agrégats de sous-particules uniques appelées « nodules » et agrégées de façon irréversible comme indiqué sur la figure 3.1 (a). Les agrégats permanents ne sont donc pas sphériques [Jäger et McQueen, 2001; Ehrburger-Dolle *et al.*, 1990; Medalia, 1970; Medalia et Heckman, 1969] : ils ont une taille typique allant de 85 à 500 nm et une dimension fractale de 2,2 [Trappe et Weitz, 2000]. L'huile dans laquelle nous avons dispersé ces particules est une huile minérale (Sigma-Aldrich, densité 0.838, viscosité 20 mPa.s) et ce pour des concentrations allant de 0.25 % à 3 % en masse. L'huile et le CB sont mélangés en agitant vigoureusement l'échantillon à la main, puis sont soniqués pendant une heure. La sonication permet dans ce milieu de casser tous les agglomérats de grande taille [Trappe *et al.*, 2007]. Les particules de noir de carbone interagissent via un potentiel attractif à courte portée dont la profondeur est estimée à $30 k_B T$ pour une suspension à 2 % en masse [Trappe *et al.*, 2007].

L'énergie d'interaction étant plus grande que $k_B T$, nous sommes dans le cas où les particules ne se séparent pas sous l'effet de l'agitation thermique une fois qu'elles sont agrégées. Le gel se forme donc selon un mécanisme DLCA ainsi qu'expliqué au paragraphe 2.2 (page 25). La structure du gel est extrêmement lâche d'une façon similaire à celles présentées sur les figures 2.2 et 2.3 (page 25). Nous ne contrôlons pas les interactions dans ce système (par opposition à des interactions de déplétions) bien que l'attraction pourrait être atténuée par l'ajout de dispersants [Chevalier *et al.*, 2001]. Dans ce cas, les polymères s'adsorbent à la surface et ajoutent une gêne stérique qui empêche la formation d'agglomérats. Toutefois, un des avantages de ce système est que le solvant ne s'évapore pas, ce qui permet de réaliser des expériences de longue durée. Ce point sera d'autant plus important dans la deuxième partie de la thèse.

Rhéologie

La figure 3.2 présente la rhéologie linéaire des gels de noir de carbone pour des concentrations de 1, 2 et 3 % en masse. Les mesures ont été effectuées sous une contrainte sinusoïdale d'amplitude σ et de fréquence f à température ambiante contrôlée par un bain thermostaté ($25 \pm 0.2^\circ\text{C}$) dans une cellule de Couette avec un gap de 1 mm et des parois en Plexiglas (rhéomètre à contrainte imposée Anton Paar MCR-301). Avant chaque mesure, le gel est d'abord précisailé à $+1000 \text{ s}^{-1}$ pendant 20 s puis -1000 s^{-1} à nouveau pendant 20 s afin de casser les agglomérats présents [Osuji et Weitz, 2008; Osuji *et al.*, 2008]. Le gel est ensuite laissé au repos pendant 100 s, ce qui lui permet de se reformer et d'atteindre un état où les modules élastique et visqueux n'évoluent plus que de façon négligeable [Negi et Osuji, 2009b; Gibaud *et al.*, 2010]. Ce protocole permet d'assurer la reproductibilité des mesures.

Pour les gels à 2 et 3 %, on peut voir que le module élastique est presque indépendant de la fréquence et est toujours supérieur au module visqueux. Ce comportement est typique d'un solide mou sollicité en-dessous de son seuil d'écoulement. En effet, sur la figure 3.2 (b), les seuils estimés à partir du croisement entre les courbes de G' et G'' sont de 0,85 Pa et 2,0 Pa. À l'inverse, pour le gel à 1 %, on observe que G' est légèrement plus faible que G'' à toutes les fréquences. Ceci est compatible avec le fait que le croisement entre G' et G'' a lieu à une amplitude de contrainte d'environ 0,2 Pa

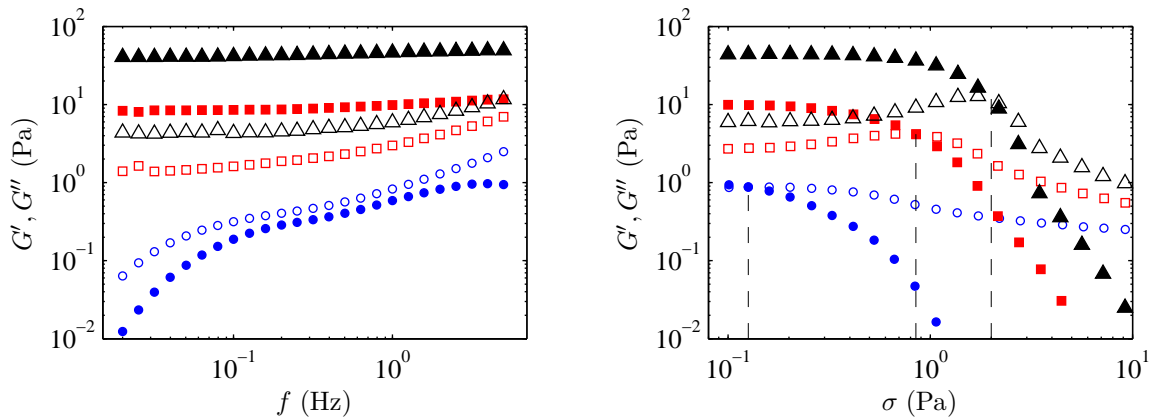


FIGURE 3.2 – Module élastique, G' (symboles pleins) et module visqueux, G'' (symboles ouverts) pour des gels de noir de carbone à des concentrations de : 1 % (\circ), 2 % (\square), et 3 % en masse (\triangle). (a) G' et G'' en fonction de la fréquence f à une contrainte d'amplitude de 0.2 Pa. (b) G' et G'' en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée σ à une fréquence fixée de $f = 1$ Hz. Les lignes en pointillés indiquent le croisement entre G' et G'' , c'est-à-dire l'amplitude de la contrainte σ correspondant à la transition entre un comportement de type solide et un comportement de type fluide.

et donc que l'on ne sonde plus le régime élastique pour ce gel très fragile.

3.2.2 Suspensions de billes de verre

Nous savons que le phénomène de structuration est observé dans des systèmes attractifs browniens (émulsions, nanotubes de carbone, gels de noir de carbone). Ce phénomène n'a pas jusqu'ici été observé dans un système macroscopique.

Un système attractif peut aussi être obtenu en utilisant des billes de verre dans de l'huile et en rajoutant quelques gouttes d'eau. En effet, l'eau forme alors des ponts capillaires entre les billes lorsqu'elles s'approchent suffisamment et les rendent donc attractives [Willett *et al.*, 2000; Bocquet *et al.*, 2002]. Nous avons dispersé des billes de verre (Spherical, Potters) dans de l'huile à des concentrations de 2 à 8 % en masse et nous avons rajouté de l'eau à l'aide d'une micropipette (0,2 à 0,4 % en masse). Les billes de verre utilisées sont creuses (ce qui ralentit la sédimentation) et sont polydisperses, leur diamètre variant de 1 à 40 μm après tamisage. Les billes étant polydisperses et creuses, leur densité n'est pas constante, toutefois, elle est légèrement plus grande que 1 pour la plupart des billes : en effet, elles sédimentent lorsqu'elles sont mises en solution dans de l'eau.

Un tel système non-Brownien flocule rapidement et sédimente ensuite à cause de la différence de densité entre les billes de verre ($d > 1$) et l'huile ($d = 0,8$). Il est donc nécessaire de précisaiiller entre deux expériences afin de remettre les billes de verre en suspension. Toutefois, précisaiiller avec un fort taux de cisaillement en géométrie de Couette ne suffit pas à resuspendre les billes de verre de façon homogène. Nous avons donc adopté le protocole suivant entre deux expériences :

- Un fort taux de cisaillement est appliqué en géométrie de Couette ($\dot{\gamma} \sim 2000 \text{ s}^{-1}$)

- pendant 10 s).
- Tout en continuant de tourner, le rotor est remonté jusqu'à affleurer la surface. Ainsi, un écoulement tri-dimensionnel se développe et remet les billes qui ont sédimenté en suspension (30 s).
- Toujours en tournant à la même vitesse, le rotor est ramené à sa position de mesure.
- Le taux de cisaillement souhaité est appliqué et l'expérience débute.

3.3 Systèmes expérimentaux

Nous avons utilisé pour étudier ce phénomène de structuration trois systèmes expérimentaux distincts présentant chacun des avantages et des inconvénients.

3.3.1 Cellule de cisaillement en translation

Montage expérimental

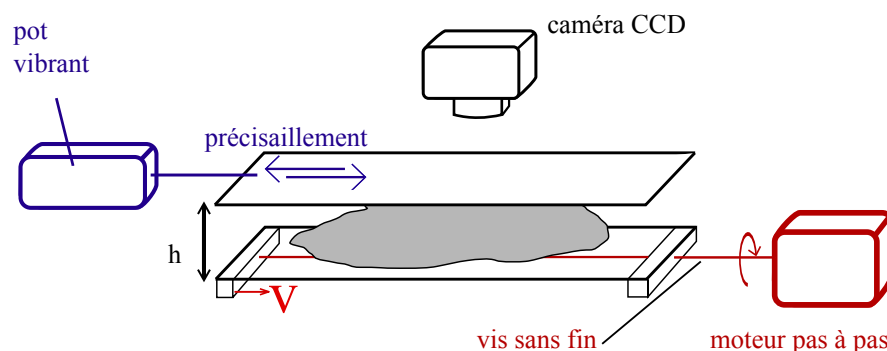


FIGURE 3.3 – Schéma du montage expérimental de cisaillement en géométrie plan-plan en translation.

L'expérience est constituée de deux plaques de verre parallèles, séparées par des cales métalliques découpées dans une plaque de $50\ \mu\text{m}$ d'épaisseur afin d'obtenir un gap h homogène. Toutefois la découpe peut avoir déformé la plaque et le gap ne fait pas nécessairement $50\ \mu\text{m}$ et il sera mesuré. La plaque inférieure peut être traduite grâce à la rotation d'un moteur et d'une vis sans fin. La plaque supérieure est fixée à un vibreur dont le but est de précisaillement le gel avant chaque expérience, d'une manière similaire à ce qui a été fait pour les mesures de rhéologie (voir paragraphe 3.2.1) afin d'obtenir un état initial homogène et reproductible. De plus, la vis servant à guider la plaque supérieure lors du précisaillement est légèrement incurvée de façon à appliquer une force normale orientée du haut vers le bas afin de plaquer le plan supérieur sur les cales. Un schéma du montage est présenté figure 3.3.

Afin de visualiser l'échantillon, une caméra est placée au-dessus de la cellule et une lampe à LED (PHLOX, LEDW-BL- 200×200) est placée en-dessous pour fournir un éclairage homogène. On peut utiliser différents objectifs (y compris des objectifs de microscope) pour faire varier le grossissement et imager ainsi l'échantillon sur des

tailles allant de quelques centaines de microns à quelques centimètres. Ce système d'entraînement nous permet d'obtenir des vitesses allant de quelques dizaines à quelques centaines de $\mu\text{m/s}$ sur une zone rectangulaire de $150\text{ mm} \times 45\text{ mm}$. Lors de mon stage de master, nous avons essayé de développer une cellule en translation permettant de mesurer la contrainte nécessaire au cisaillement d'une façon similaire à celle employée dans des suspensions granulaires [Divoux et G eminard, 2007]. Toutefois, nous n'avons pas réussi à mesurer les forces tout en maintenant la hauteur de confinement fixe, c'est pourquoi le dispositif décrit ici n'inclut pas de mesure de force. Il permet toutefois de cisailier un gel sur des distances de l'ordre de 100 mm dans un entrefer constant.

Mesure du gap

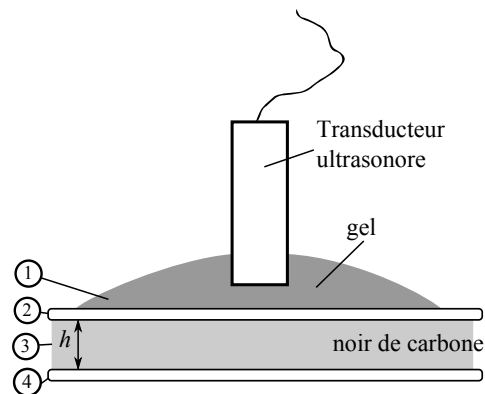


FIGURE 3.4 – Schéma du montage servant à mesurer la hauteur h dans l'expérience de cisaillement en translation. Un transducteur ultrasonore est plac e au-dessus de la plaque de verre supérieure et l'adaptation d'impédance est réalisée grâce un gel de contact ultrasonore. Le transducteur fonctionne en émetteur-récepteur. On est donc capable d'observer les réflexions sur les interfaces entre les différents milieux : (1) pour le gel, (2) pour la plaque de verre supérieure, (3) pour le noir de carbone et (4) pour la plaque de verre inférieure.

Afin de mesurer précisément la hauteur h entre les deux plaques de verre, nous avons plac e un transducteur ultrasonore au-dessus de la première plaque, un gel de contact ultrasonore réalisant l'adaptation d'impédance acoustique (schéma figure 3.4). Le transducteur émet ensuite une impulsion puis passe en mode récepteur pour enregistrer la pression ΔP au cours du temps. Nous pouvons ainsi observer les réflexions de l'onde sonore au passage entre les différentes interfaces. La figure 3.5 présente un signal typique (centr e au niveau des échos qui nous concernent). Le premier écho correspond à la réflexion entre le milieu 2 (plaque de verre supérieure) et le milieu 3 (noir de carbone), la réflexion suivante vient du passage entre le milieu 3 et le milieu 4 (plaque de verre inférieure), les réflexions suivantes sont des réflexions multiples (interface 3-4, puis 3-2 et enfin 3-4 et ainsi de suite). Il y a une inversion de phase lorsque l'onde sonore se réfléchit alors qu'elle se propage depuis le gel de noir de carbone vers le verre (et pas dans l'autre sens), ce qui explique que le premier écho soit invers e par rapport aux suivants.

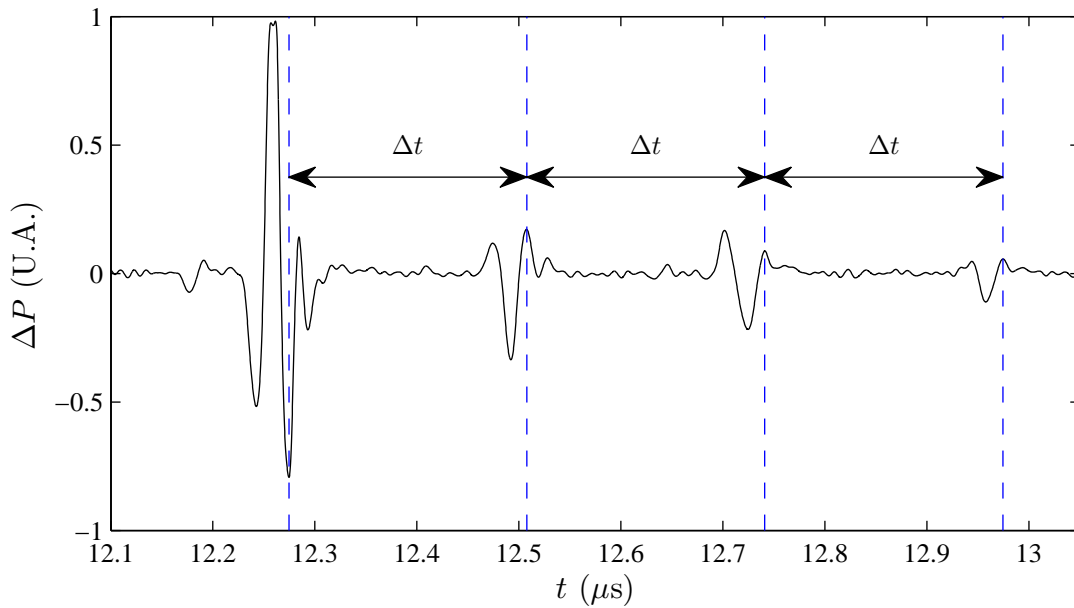


FIGURE 3.5 – Signal de pression ΔP reçu au cours du temps lors d’une mesure effectuée grâce au montage présenté figure 3.4. L’intervalle de temps Δt présenté sur la figure correspond au temps de propagation de l’onde ultrasonore pour faire un aller-retour dans l’échantillon de noir de carbone. Le premier écho est en opposition de phase avec les suivants.

La différence de temps Δt entre deux échos correspond donc au temps de propagation d’un aller-retour, soit $c\Delta t = 2h$ avec c la vitesse du son dans le milieu. Nous avons mesuré par ailleurs¹ $c = 1,42$ mm/ μs et en mesurant $3\Delta t = 0,70$ μs , on en déduit que $h = 166$ μm .

Cette mesure a été confirmée en utilisant une autre méthode : à l’aide d’une micropipette, nous avons introduit différents volumes d’huiles (20, 30 et 40 μL) entre les deux plaques de verre. Nous avons ensuite mesuré l’aire occupée par la goutte à l’aide du logiciel ImageJ. Les aires mesurées sont respectivement de 109, 169 et 253 mm², ce qui conduit à une hauteur $h = 173 \pm 14$ μm

La hauteur h a été mesurée en différents endroits afin de vérifier qu’elle est homogène sur toute la plaque, ce qui est effectivement le cas. La valeur que nous avons finalement retenue pour h est 170 ± 10 μm ce qui est nettement plus grand que l’épaisseur de 50 μm des cales métalliques utilisées. Ceci est probablement dû aux endroits où le métal des cales a été découpé qui ne sont plus parfaitement plats.

Avantages et inconvénients du dispositif en translation

Cette expérience en translation simple présente plusieurs avantages et inconvénients. Tout d’abord, contrairement aux dispositifs en rotation utilisés classiquement pour la rhéologie, ce système permet d’imposer un cisaillement simple, parfaitement homogène

1. La mesure a été effectuée par mesure de temps de vol en écartant progressivement deux transducteur placé l’un en face de l’autre dans une cellule thermostatée contenant le fluide que l’on souhaite étudier [Bécu, 2006]

et sans effet de courbure. De plus la hauteur sur laquelle est confiné l'échantillon est faible, ce qui est un paramètre important dans notre cas comme nous le verrons plus tard. Toutefois, ce système ne permet pas d'effectuer des mesures de forces. De plus, le déplacement de la plaque inférieure est limité (100 mm) et donc la déformation accessible aussi ($\sim 60\,000\%$). Enfin, le taux de cisaillement appliqué par le vibreur est oscillant et limité à 1100 s^{-1} environ (pour une fréquence de 10 Hz et une amplitude de 3 mm). Ceci ne permet pas toujours de resuspendre le noir de carbone aussi bien qu'en utilisant un rhéomètre avec un cisaillement continu.

3.3.2 Cellule de cisaillement en rotation

Montage expérimental

Nous présentons ici un deuxième dispositif basé sur l'utilisation d'un rhéomètre (Anton-Paar MCR-301) en géométrie plan-plan ou cône-plan. Le plan inférieur est un plan en plexiglas transparent, un miroir est placé à 45° afin de visualiser l'échantillon à l'aide d'une caméra. Le cône est en acier avec un angle $\psi=2^\circ$, un diamètre de 50 mm et il est tronqué à $209\text{ }\mu\text{m}$. Le plan supérieur en plexiglas a pour diamètre 60 mm. Un schéma est présenté sur la figure 3.6. Le rhéomètre impose une vitesse de rotation et mesure

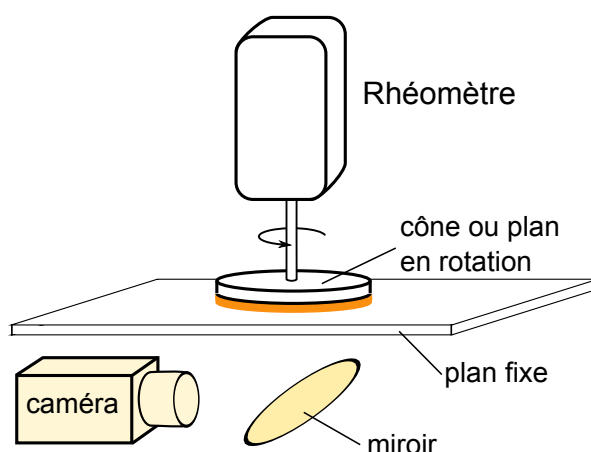


FIGURE 3.6 – Schéma du montage expérimental de cisaillement en rotation sous le rhéomètre

le couple nécessaire pour maintenir cette vitesse constante. Comme pour les mesures rhéologiques présentées au paragraphe 3.2.1 (page 35), l'échantillon est pré-cisaillé à un taux de cisaillement élevé pendant 60 s avant toute expérience afin d'assurer un résultat reproductible. Le taux de cisaillement imposé lors de ce pré-cisaillage a été ajusté avec le gap afin de maintenir une vitesse de rotation constante pour éviter que l'échantillon ne soit éjecté de la géométrie. Il vaut $\dot{\gamma} = 10000\text{ s}^{-1}$ pour un gap $h=100\text{ }\mu\text{m}$.

Avantages et inconvénients du dispositif en rotation

Cisailler les échantillons sous le rhéomètre permet de mesurer la contrainte au cours du temps. De plus, la vitesse de rotation est très bien contrôlée et peut varier sur une large gamme. Le rhéomètre permet aussi de faire varier le gap de façon continue et ce

jusqu'à des entrefers de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. De plus, le système étant mis en rotation, la déformation accessible n'est pas limitée. Enfin, le rhéomètre permet d'atteindre des taux de cisaillement beaucoup plus élevés que notre système en translation, ce qui est intéressant en particulier pour le précisaillement de l'échantillon avant chaque expérience. La limite pour le précisaillement est fixée par la vitesse à partir de laquelle l'échantillon est éjecté en dehors de la géométrie ($\sim 15000 \text{ s}^{-1}$ à un gap $h = 100 \text{ }\mu\text{m}$).

L'inconvénient majeur de cette géométrie est l'hétérogénéité du taux de cisaillement en plan-plan et de gap en cône plan. En effet ces deux paramètres sont très importants dans le phénomène que l'on souhaite étudier. Dans le cas de la géométrie plan-plan, le taux de cisaillement augmente linéairement avec la distance à l'axe de rotation : $\dot{\gamma} = \frac{r\Omega_0}{h} = \frac{r}{R_{ext}}\dot{\gamma}_{ext}$ où Ω_0 est la vitesse de rotation, h le gap, r la distance à l'axe de rotation, R_{ext} le rayon du plan supérieur employé et $\dot{\gamma}_{ext}$ le taux de cisaillement à la périphérie. Dans le cas de la géométrie cône-plan, le taux de cisaillement est uniforme sauf là où le cône est tronqué (auquel cas la géométrie devient simplement une géométrie plan-plan) et le gap augmente linéairement avec la distance à l'axe de rotation :

$$h = \begin{cases} h_0 & \text{si } r \leq r_{tronc} \\ r \tan \psi & \text{si } r \geq r_{tronc} \end{cases}$$

où h_0 est la hauteur à laquelle le cône est tronqué ($209 \text{ }\mu\text{m}$ pour le cône utilisé) et $r_{tronc} = \frac{h_0}{\tan \psi}$ est la distance à l'axe de rotation en dessous de laquelle le cône est tronqué. Dans notre cas, la hauteur de confinement sous le cône varie de $209 \text{ }\mu\text{m}$ au centre à $875 \text{ }\mu\text{m}$ à la périphérie.

3.3.3 Cellule de Couette

Montage expérimental

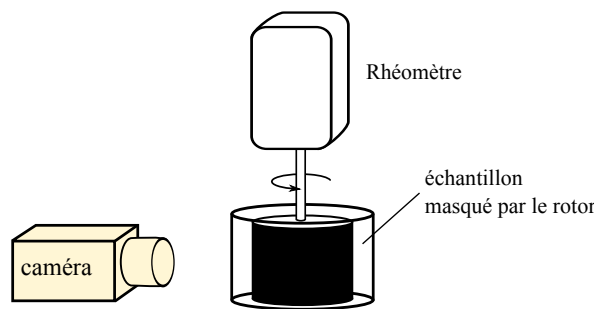


FIGURE 3.7 – Schéma du montage expérimental de cisaillement en rotation en géométrie de Couette. Une partie de l'échantillon est masquée par le rotor qui a été peint en noir.

Pour ce montage, un rhéomètre (TA, AR-1000) a été utilisé en géométrie de Couette transparente. Une caméra a été positionnée en face de la géométrie afin de visualiser l'échantillon entre les deux cylindres. Les rotors en Plexiglas, transparents d'origine, ont été peints en noir afin de masquer sur les images les structures présentes à l'arrière-plan. En effet, il est nettement plus délicat de programmer un traitement de données

automatique lorsque les structures à l'arrière-plan sont visibles à travers un rotor transparent. Les couples rotor-stator utilisés ont permis de faire varier le gap de 500 μm à 3 mm.

Notons enfin que ce dispositif de Couette « fait maison » ne dispose d'aucun moyen de centrage fin du stator par rapport au rotor. En effet, le stator est simplement fixé à la base du rhéomètre par trois vis à 120° de sorte que le gap à l'endroit visualisé par la caméra possède une incertitude de l'ordre de $\pm 100 \mu\text{m}$.

Avantages et inconvénients

Comme pour le dispositif précédent, l'utilisation du rhéomètre permet d'accéder à la mesure de la contrainte nécessaire à maintenir le taux de cisaillement. Toutefois, les niveaux de contrainte ne variaient pas de façon significative et nous n'avons pas exploité cette possibilité sur les suspensions de billes de verre attractives. D'autre part, les déformations accessibles ne sont pas limitées, le gap est uniforme et la contrainte assez homogène (variation de 4% de la contrainte entre le rotor et le stator pour le gap de 0,5 mm et 29% pour le gap de 3 mm). De plus, en géométrie de Couette, le gap est fixé par le choix du rotor : il ne peut pas varier de façon continue. Enfin, nous ne pouvons pas fixer le gap à des valeurs inférieures à quelques centaines de micromètres puisqu'il est difficile d'usiner avec précisions des cylindres dans des matériaux transparents et que notre centrage n'est pas précisément contrôlé.

3.4 Traitement de données

Les montages présentés au paragraphe précédent conduisent à deux types de mesures : des mesures optiques et des mesures rhéologiques. Nous présentons ici les méthodes qui nous ont permis d'accéder aux grandeurs que nous voulons mesurer à partir des données brutes.

3.4.1 Mesure de la taille des rouleaux

Afin de caractériser la géométrie des rouleaux formés sous cisaillement, nous avons mesuré la taille des structures formées c'est-à-dire le diamètre apparent d des rouleaux. Dans le cas du noir de carbone, la mesure a été réalisée à partir des images obtenues avec un fort grossissement en utilisant un objectif de microscope. Pour les suspensions de billes de verre, nous n'avons pas enregistré d'images à fort grossissement, les rouleaux étant de taille nettement plus importantes. Des images caractéristiques sont présentées sur la figure 3.8.

Gels de noir de carbone

Dans le cas des gels de noir de carbone, la méthode employée est très simple : nous avons simplement mesuré la taille des rouleaux en pixels « à la main » sur différentes images. En prenant en photo du papier millimétré pour étalonner le grossissement, nous avons ensuite pu remonter à la taille des rouleaux via un simple facteur de proportionnalité. Cette méthode ne permet pas d'obtenir facilement de grandes statistiques mais

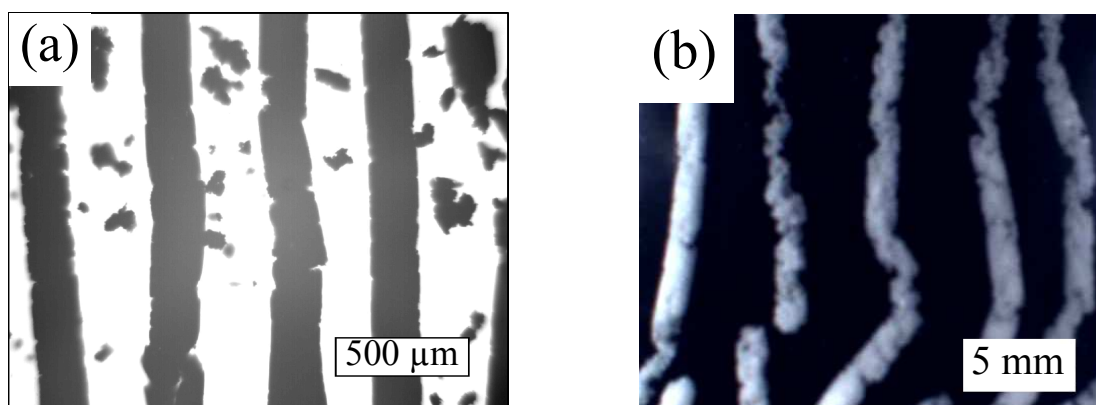


FIGURE 3.8 – Images obtenues lors de la structuration de (a) gels de noir de carbone cisailés en translation et (b) suspensions de billes de verre en géométrie de Couette. Les billes de verre réfléchissent la lumière et apparaissent blanches (sur fond noir car le rotor a été peint). À l'inverse, le noir de carbone est imagé en transmission : l'huile apparaît donc en blanc et les structures en noir.

permet d'éviter de mesurer la dimension de petits agglomérats isolés qui ne correspondent pas aux structures comme on peut en voir entre les rouleaux sur la figure 3.8.

Suspensions de billes de verre

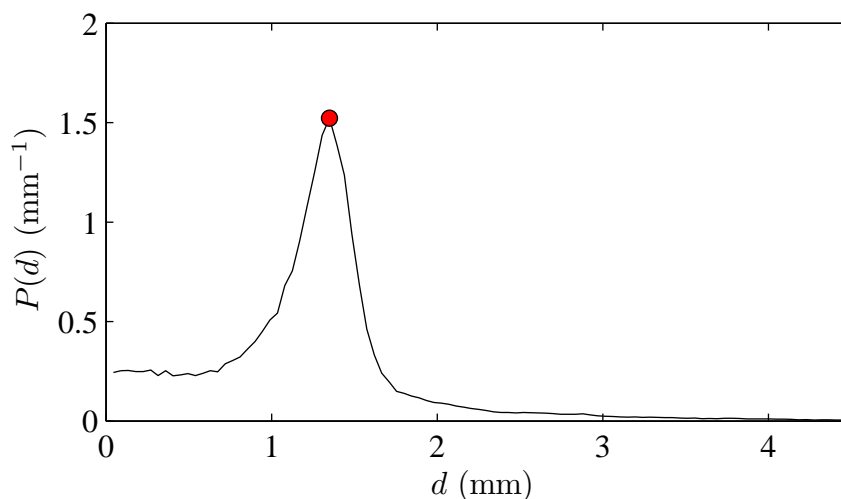


FIGURE 3.9 – Densité de probabilité de la taille des objets en solution pour une suspension de billes de verre à 4% dans une cellule de Couette de gap 1.5 mm. On peut estimer la taille des rouleaux en repérant la position du maximum de $P(d)$.

Pour les suspensions de billes de verre, nous avons employé une méthode systématique (dont nous avons vérifié la cohérence avec les résultats obtenus « à la main »). Nous avons binarisé l'image : tous les pixels plus lumineux que l'intensité moyenne sur

l'image ont été remplacés par des 1 et les autres par des 0. Chaque ligne de l'image est ensuite traitée en faisant des statistiques du nombre de 1 consécutifs. Un exemple de courbe obtenue est présenté sur la figure 3.9. La position du maximum est repérée en effectuant une interpolation et correspond à la taille des rouleaux. Une telle méthode automatique ne permet pas de limiter les mesures aux rouleaux et prend en compte aussi les petits agglomérats en suspension. Il convient donc de choisir avec soin les images auxquelles on appliquera le traitement. En revanche, la statistique est ici bien meilleure puisque ce traitement est appliqué à un grand nombre d'images et pour chaque ligne de chaque image.

La méthode automatique sera appliquée aux suspensions de billes de verre puisque peu d'agglomérats sont présents en solution. À l'inverse, les mesures ont été effectuées « à la main » dans le noir de carbone.

3.4.2 Mesure de la longueur d'onde

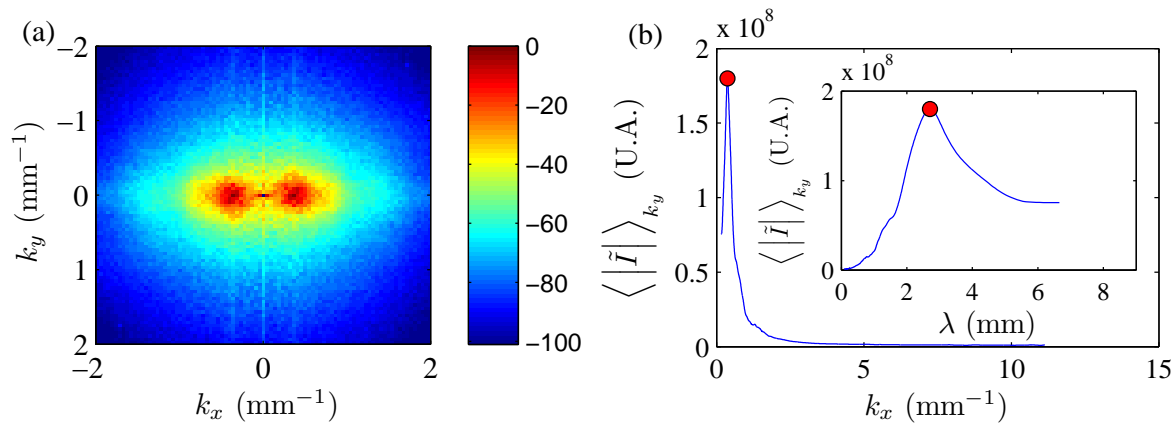


FIGURE 3.10 – (a) Transformée de Fourier \tilde{I} (en dB) à deux dimensions d'une image de suspension de billes de verre à 4% structurée à $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ dans une cellule de couette. (b) Moyenne selon k_y de la transformée de Fourier présentée en (a). L'insert de la figure (b) représente les mêmes données en fonction de la longueur d'onde $\lambda = 1/k_x$.

La figure 3.8 permet de constater sur deux exemples que les rouleaux s'organisent selon un motif assez régulier avec une périodicité spatiale λ que nous appellerons « longueur d'onde ». Les images obtenues avec un faible grossissement nous permettent de mesurer cette périodicité en calculant la transformée de Fourier à deux dimensions. On observe alors une figure caractéristique, parfois appelée « butterfly pattern » (figure 3.10 (a)) et qui a déjà été observée dans un certain nombre de fluides complexes [Pignon *et al.*, 1997; Moses *et al.*, 1994; Kadoma et vanEgmond, 1996; Wheeler *et al.*, 1996; Hashimoto et Kume, 1992; Degroot *et al.*, 1994]. La transformée de Fourier ainsi obtenue est ensuite moyennée selon la direction orthogonale au cisaillement. La longueur d'onde est alors déduite de la position du maximum de cette courbe. Un exemple est présenté sur la figure 3.10. Le pic de la transformée de Fourier est large, ce qui traduit bien le fait que les structures ne sont pas organisées selon un motif parfaitement régulier.

Dans le cas du cisaillement en rotation en plan-plan et en cône-plan, les mesures ont été effectuées à taux de cisaillement et à gap fixés, donc à une distance r de l'axe de rotation fixée. Pour chaque image, un regroupement angulaire a été effectué avant toute mesure. La méthode est la suivante :

- La position C de l'axe de rotation est préalablement mesurée.
- Pour chaque pixel P à une distance comprise entre r et $r + \delta r$ de C , on repère l'angle θ entre un axe de référence et la droite (CP) ainsi que l'intensité lumineuse du pixel $I_r(\theta)$.
- On interpole linéairement la courbe $I_r(\theta)$ afin d'avoir des points équiéchantillonnés.
- On calcule la transformée de Fourier de $I_r(\theta)$ ce qui permet de déduire la périodicité angulaire θ_0 des structures.
- La périodicité spatiale λ vaut simplement $r\theta_0$.

Les trois premières étapes correspondent au regroupement angulaire et les deux dernières permettent de mesurer la longueur d'onde.

3.4.3 Mesure du taux de cisaillement critique

Nous verrons plus loin que phénomène de structuration sous forme de rouleaux n'apparaît que pour des taux de cisaillement faibles. Nous avons voulu mesurer expérimentalement le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ au-delà duquel les structures ne se forment plus.

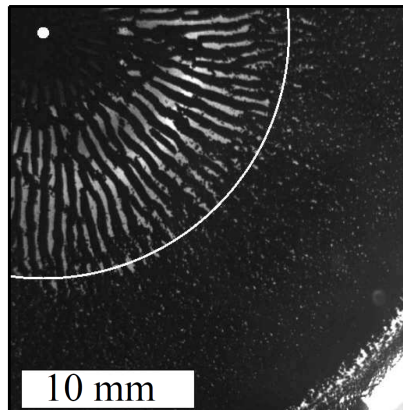


FIGURE 3.11 – Exemple de mesure de taux de cisaillement critique pour un gel de noir de carbone cisailé en rotation en géométrie plan-plan. La position de l'axe de rotation est indiquée par le point blanc. Les structures ne se forment pas loin de l'axe. La position limite entre la région structurée et la région non-structurée est indiquée par un arc de cercle blanc.

Pour cela, nous avons tiré parti de l'hétérogénéité du taux de cisaillement dans la géométrie plan-plan en rotation. En effet, étant donné que le gap h est uniforme et que la vitesse $v = r\Omega_0$ croît linéairement avec la distance r à l'axe de rotation (Ω_0 étant la vitesse de rotation du rhéomètre), le taux de cisaillement imposé croît linéairement de

2. Ce regroupement angulaire est effectué avec une tolérance de $\delta r = 5$ pixels sur la distance soit une tolérance de 0,33 mm alors que le plan en rotation a un rayon de 30 mm.

0 à $\dot{\gamma}_{ext}$ (où $\dot{\gamma}_{ext}$ est le taux de cisaillement à la limite du plan). En se plaçant à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{ext} > \dot{\gamma}_c$, on peut donc observer une zone proche de l'axe de rotation où les structures se forment et une zone loin de l'axe de rotation où les structures ne se forment pas. En repérant la position de l'interface r_{lim} entre ces deux zones et connaissant $\dot{\gamma}_{ext}$, on peut donc en déduire le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c = \frac{r_{lim}}{R_{ext}} \dot{\gamma}_{ext}$. Un exemple est présenté sur la figure 3.11.

Nous n'avons pas employé cette méthode pour les suspensions de billes de verre dans de l'huile. En effet, les gaps nécessaires sont plus élevés que pour le noir de carbone et en géométrie plan-plan ils auraient conduit à l'éjection de l'échantillon lors du précisaillement. Des rotors et des stators de différentes tailles ont été utilisés dans la géométrie de Couette afin de faire varier le gap. Pour chacun de ces couples stator-rotor, différents taux de cisaillement ont été appliqués. Le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ correspond simplement au plus haut taux de cisaillement pour lequel des rouleaux peuvent être observés.

3.4.4 Mesures concernant la dynamique de formation

Mesure rhéologique

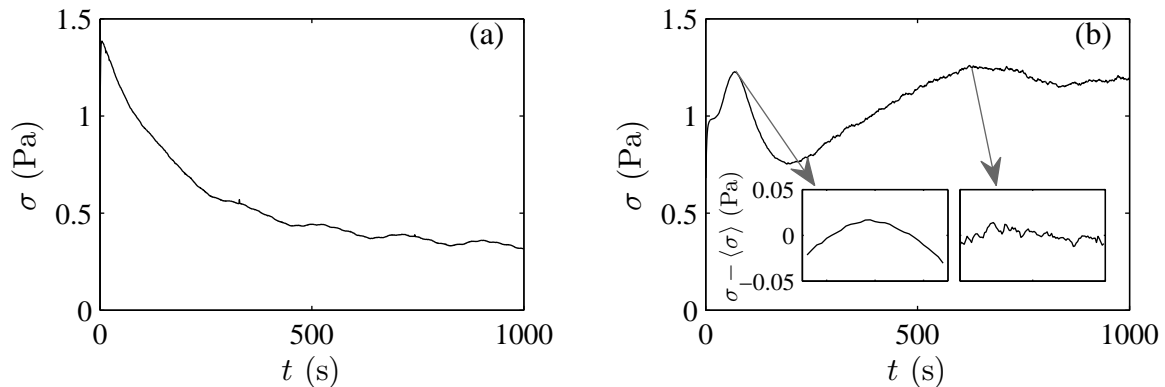


FIGURE 3.12 – Exemples de courbes de contrainte au cours du temps pour des expériences sur le noir de carbone à 2% en géométrie plan-plan en rotation à taux de cisaillement imposé. (a) $h=500 \mu\text{m}$; $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$; ne forme pas de structures. (b) $h=150 \mu\text{m}$; $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$; forme des rouleaux. Les inserts de la figure (b) montrent des agrandissements de la contrainte au début et à la fin de l'expérience (sur 20 puis 100 s).

Dans les géométries utilisant un rhéomètre pour imposer le taux de cisaillement, nous avons mesuré la contrainte nécessaire pour maintenir le taux de cisaillement souhaité au cours du temps. Dans le cas des suspensions de billes de verre dans l'huile, ce signal n'évoluait pas de façon mesurable lors de la formation des structures. En revanche, dans le cas des gels de noir de carbone, les variations temporelles sont assez importantes. Un exemple d'évolution de la contrainte au cours du temps dans le cas où le gel ne forme pas de structure est présenté sur la figure 3.12 (a). La figure 3.12 (b) correspond au cas où rouleaux se forment. Les deux courbes ont des allures très différentes. En particulier, pour la courbe (b), on peut repérer la position d'un premier

maximum (aux alentours de 70 s) ce qui définit un temps caractéristique de l'évolution du système noté t_{rheol} . Aux temps longs, le noir de carbone sédimente et les courbes présentent des aspects assez différents. En effet, dans le cas où le noir de carbone sédimente en bloc, l'échantillon forme deux couches de nature très différentes avec une couche supérieure composée uniquement d'huile ce qui conduit à une contrainte très faible. À l'inverse, dans le cas où le noir de carbone forme des rouleaux, un agglomérat de la taille du gap peut se bloquer entre les deux plans, ce qui conduit à du frottement solide et à une contrainte qui évolue de façon très bruitée (insert de la figure 3.12 (b)). De plus, une modulation à la période de rotation du rotor peut ressortir très nettement dans ce genre de cas puisque le gap n'est pas parfaitement homogène entre les deux plans.

Mesure optique

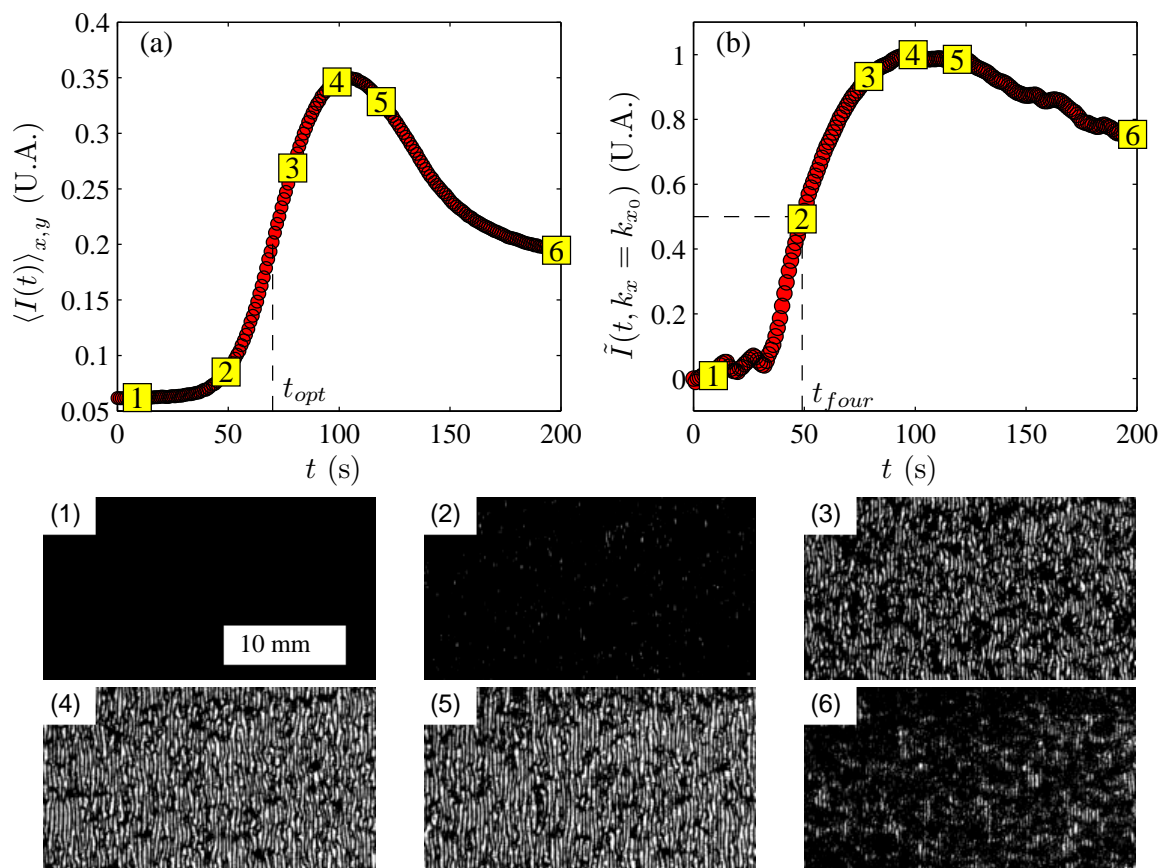


FIGURE 3.13 – Exemple de courbe représentant en fonction du temps : (a) l'intensité lumineuse et (b) l'intensité normalisée du pic de la transformée de Fourier pour le vecteur d'onde auquel les structures apparaissent. Les pointillés indiquent t_{opt} et t_{four} définis dans le texte. Les images correspondantes sont présentées en dessous. Le système est un gel de noir de carbone de concentration $C = 2,5\%$ cisailé à un taux $\dot{\gamma} = 1,8 \text{ s}^{-1}$ dans la cellule en translation.

Les mesures optiques permettent elles aussi d'accéder à la dynamique de formation.

Afin de caractériser les temps de structuration, nous nous sommes intéressés à une grandeur simple : l'intensité lumineuse moyenne $I(t) = \langle I(x, y, t) \rangle_{x,y}$ sur une région de référence. En effet, un gel de noir de carbone au repos est opaque. À l'inverse, lorsqu'il se structure, l'huile est transparente et donc l'intensité lumineuse augmente. Aux temps longs, le noir de carbone sédimente et les structures se fragmentent. Nous avons constaté que dans ce cas, l'intensité lumineuse décroît. Il n'y a donc pas d'équivalence exacte entre intensité lumineuse et état du système mais cette information reste une aide pour mesurer un temps ou une déformation caractéristique. Un exemple de courbe obtenue dans la cellule en translation sur le noir de carbone est présenté sur la figure 3.13 (a). La première partie de la courbe où l'intensité lumineuse augmente correspond à la structuration du gel. Le gel reste ensuite structuré pendant un certain temps (vignettes (4) et (5) de la figure 3.13). Dans la suite, on appellera état « stationnaire » des rouleaux ce moment pendant lequel la structuration est pleinement développée et évolue peu. Les structures se cassent ensuite et forment des agglomérats qui sédimentent et ne bougent plus. L'intensité lumineuse moyenne diminue à ce moment (vignette (6)).

Afin de pouvoir comparer les expériences entre elles, nous avons choisi de normaliser les courbes d'intensité lumineuse au cours du temps :

$$I_0(t) = \frac{I(t) - I_{min}}{I_{max} - I_{min}}.$$

Le temps t_{opt} au bout duquel $I_0(t) = 0.5$ est caractéristique de la vitesse à laquelle les structures se forment bien qu'il ne corresponde pas à un état parfaitement structuré.

Nous avons aussi suivi la valeur de la transformée de Fourier de l'image pour la longueur d'onde qui correspond aux structures qui se forment (après avoir vérifié que la longueur d'onde ne varie pas au cours du temps). Un exemple de courbe (normalisée entre 0 et 1) est présenté sur la figure 3.13 (b). De la même façon, on peut mesurer un temps caractéristique t_{four} comme étant celui pour lequel la transformée de Fourier normalisée vaut 1/2.

Dans ce chapitre, nous avons décrit quatre géométries de cisaillement (plan-plan en translation, plan-plan en rotation, cône-plan en rotation et géométrie de Couette) dans lesquelles nous avons obtenu des structures. Nous avons aussi décrit les méthodes de mesure pour des grandeurs telles que la taille des rouleaux d , la périodicité du motif λ , le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ ou le temps caractéristique de formation des rouleaux t_{opt} , t_{four} ou t_{rheol} (selon la méthode de mesure). Le chapitre suivant détaillera les résultats obtenus pour des gels de noir de carbone et pour des suspensions de billes de verre.

Chapitre 4

Résultats expérimentaux

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 4.1 | Introduction | 50 |
| 4.2 | Observations qualitatives | 50 |
| 4.2.1 | Noir de carbone en translation | 50 |
| 4.2.2 | Noir de carbone en rotation | 51 |
| 4.2.3 | Billes de verre en géométrie de Couette | 53 |
| 4.3 | Étude à l'état « stationnaire » | 55 |
| 4.3.1 | Taille et longueur d'onde | 55 |
| 4.3.2 | Vitesse des structures | 58 |
| 4.3.3 | Taux de cisaillement critique | 59 |
| 4.4 | Dynamique de formation | 62 |
| 4.4.1 | Scénario général | 62 |
| 4.4.2 | Noir de carbone en translation | 62 |
| 4.4.3 | Noir de carbone en rotation | 64 |
| 4.5 | Conclusion | 66 |

4.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus sur la structuration induite par le cisaillement en géométrie confinée de gels de noir de carbone et de suspensions de billes de verre rendues attractives.

Les méthodes présentées au chapitre précédent nous ont permis de mesurer certaines caractéristiques de ce phénomène de structuration. Les géométries plan-plan (rotation et translation) et cône-plan ont été utilisées avec le noir de carbone compte tenu de la faible hauteur de confinement nécessaire. À l'inverse, la géométrie de Couette donne accès à des gaps plus grands. Nous l'avons donc utilisée pour étudier les suspensions de billes de verre pour lesquelles la structuration apparaît pour des gaps plus importants.

Nous décrivons dans un premier temps des résultats qui concernent la géométrie des structures et le taux de cisaillement critique au-delà duquel les rouleaux ne se forment pas. Dans un deuxième temps, nous détaillerons la dynamique de formation de ces structures dans les gels de noir de carbone.

4.2 Observations qualitatives

4.2.1 Gels de noir de carbone cisailés en translation

Ce paragraphe présente quelques résultats qualitatifs obtenus en cisillant les gels de noir de carbone en translation. Le protocole de cisaillement est expliqué au paragraphe 3.3.1, page 37.

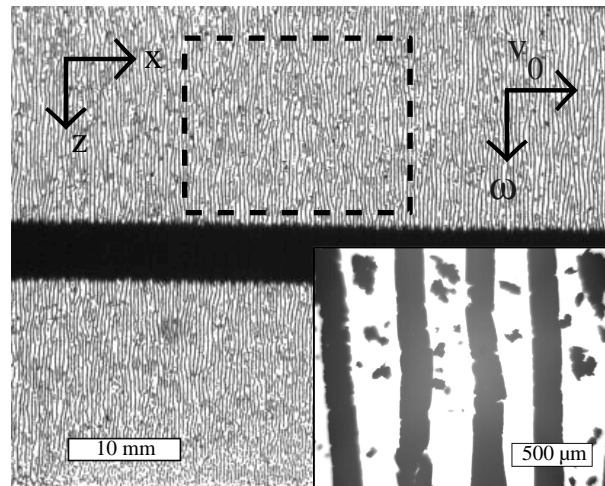


FIGURE 4.1 – Structures de noir de carbone dans la géométrie en translation. La flèche v_0 indique la direction du cisaillement. La zone entourée en pointillés indique la partie que nous avons prise en compte lors des mesures optiques. La vis sans fin utilisée pour entraîner le système est visible au milieu de l'image. L'insert montre les structures visualisées grâce à un objectif de microscope. Ces images ont été prises lorsque le système est déjà structuré. Les paramètres sont : $C = 1,5\%$; $h = 170 \mu\text{m}$ et $\dot{\gamma} = 1,34 \text{ s}^{-1}$.

La figure 4.1 présente des structures typiques obtenues en cisillant du noir de car-

bone dans la cellule en translation. Cette figure montre que les structures s'organisent de façon régulière sur toute la surface de la cellule en formant des rouleaux de taille fixe. Des agglomérats isolés de noir de carbone restent parfois en suspension entre les rouleaux. Ils sont généralement rattrapés par le rouleau qui les suit et fusionnent avec celui-ci.

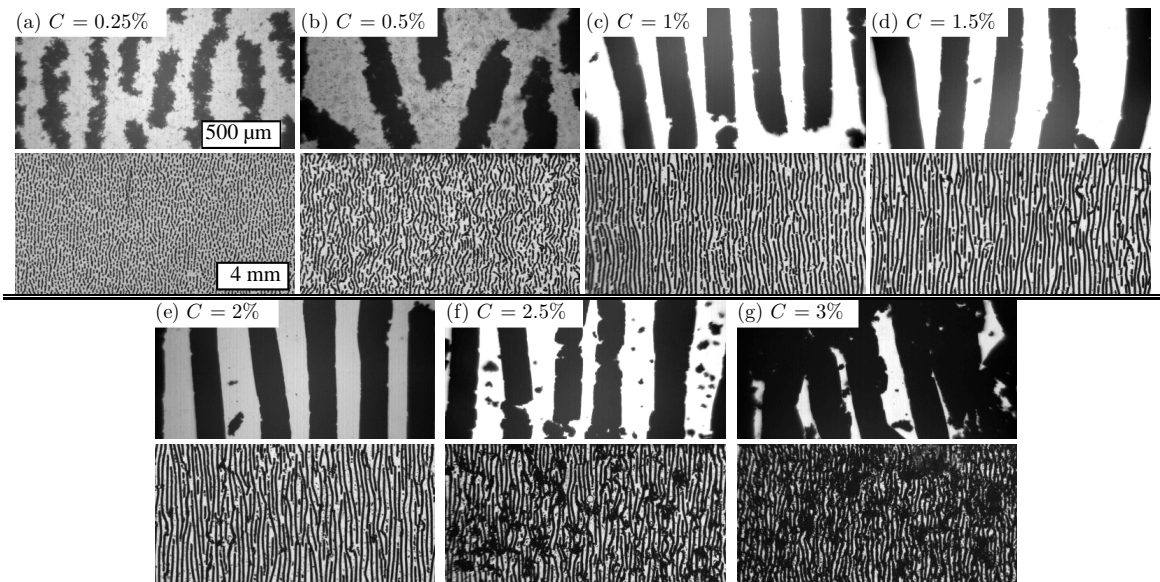


FIGURE 4.2 – Images à deux grossissements de gels de noir de carbone structurés à différentes concentrations (exprimées en pourcentage en masse de noir de carbone). L'image de faible grossissement est systématiquement placée en dessous de l'image zoomée correspondante. Les structures ne changent pas notablement de forme ni de périodicité avec la concentration. En revanche, aux faibles concentrations les rouleaux semblent moins denses et n'occupent pas toute la largeur de la cellule. À l'inverse, aux fortes concentrations des agglomérats restent présents entre les structures et certaines zones sur l'image à faible grossissement apparaissent comme restant opaques (donc non structurées).

La figure 4.2 montre des gels de noir de carbone à différentes concentrations et à deux grossissements. L'image faiblement grossie correspond approximativement à la zone indiquée en pointillés sur la figure 4.1. Les concentrations vont de 0.25% (figure 4.2 (a)) à 3% (figure 4.2 (g)) en masse de noir de carbone. Il apparaît que les rouleaux changent peu de forme et d'espacement avec la concentration. Toutefois, les rouleaux obtenus pour des gels faiblement concentrés semblent moins denses et n'occupent pas toute la largeur de la cellule de cisaillement (figure 4.2 (a) et (b)). À l'inverse, les gels concentrés présentent des zones non structurées et des agglomérats de noir de carbone restent présents entre les rouleaux (figure 4.2 (e), (f) et (g)).

4.2.2 Gels de noir de carbone cisillés en rotation

Ce paragraphe présente des images obtenues en cisillant les gels de noir de carbone en rotation en géométrie plan-plan et cône-plan. Le protocole de cisaillement est expliqué au paragraphe 3.3.2, page 40.

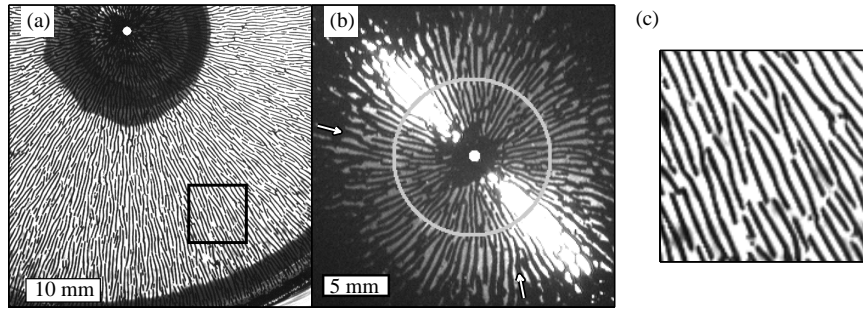


FIGURE 4.3 – Structures de noir de carbone dans la géométrie en rotation à $C = 2\%$ et $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$. (a) Géométrie plan-plan avec un gap de $h = 250 \mu\text{m}$. (b) Géométrie cône-plan. Les points blancs indiquent la position de l'axe de rotation et le cercle gris repère la troncature du cône. Sur la figure (b), les deux flèches blanches pointent vers des rouleaux coniques. La figure (c) est un zoom de la figure (a) sur la zone encadrée en noir afin de montrer les défauts dans l'agencement des rouleaux.

La figure 4.3 présente des images de gels structurés en géométrie plan-plan (a) et cône-plan (b). Sur la figure 4.3 (a), l'écart entre les rouleaux est relativement indépendant du rayon considéré. Il y a donc des défauts dans l'agencement des rouleaux. En effet, si l'on considère simplement deux rouleaux alignés selon un rayon, la distance entre ces deux rouleaux augmente lorsque l'on s'éloigne de l'axe de rotation. La distance entre rouleaux est donc maintenue constante de façon approximative par l'apparition de rouleaux supplémentaires lorsque l'on s'éloigne de l'axe de rotation. Ce phénomène est visible sur la figure 4.3 (c) qui est un agrandissement de la zone encadrée en noir sur la figure (a).

La figure 4.3 (b) montre une image obtenue en géométrie cône-plan. La troncature du cône a été indiquée par un cercle gris. En effet, à l'intérieur de ce cercle, la géométrie n'est pas conique mais plane ce qui suggère que les rouleaux auront des caractéristiques différentes selon qu'ils sont à l'intérieur ou à l'extérieur de ce cercle. Ceci est confirmé par la présence de rouleaux coniques à l'extérieur (deux exemples de rouleaux coniques sont indiqués par les flèches blanches) ce qui montre que la géométrie des rouleaux est fixée par celle de la cellule de cisaillement. À l'inverse, à l'intérieur du cercle les rouleaux sont similaires à ceux que l'on peut observer sur la figure (a) ce qui est cohérent puisque la géométrie est localement une géométrie plan-plan.

Enfin, la géométrie plan-plan permet de faire varier le gap aisément. Des images prises à différents gaps h sont présentées sur la figure 4.4. La taille et l'écartement des structures augmentent lorsque le gap augmente. Les images obtenues pour les gaps les plus élevés présentent un état moins bien structuré. Ceci explique pourquoi nous avons étudié le noir de carbone dans les géométries qui permettent d'obtenir les gaps les plus faibles.

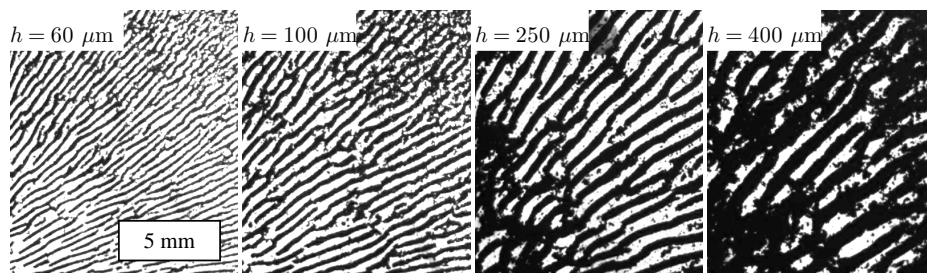


FIGURE 4.4 – Images de gels de noir de carbone structurés dans la géométrie plan-plan en rotation à différents gaps ($h=60$; 100 ; 250 et $400 \mu\text{m}$). Les taux de cisaillement sont respectivement 15 ; 8 ; $2,2$ et 1 s^{-1} . L'échelle est la même pour toutes les images.

4.2.3 Suspension de billes de verre cisillée en géométrie de Couette

Ce paragraphe présente quelques images obtenues en cisillant les suspensions de billes de verre en géométrie de Couette. Le protocole de cisaillement est expliqué au paragraphe 3.3.3, page 41.

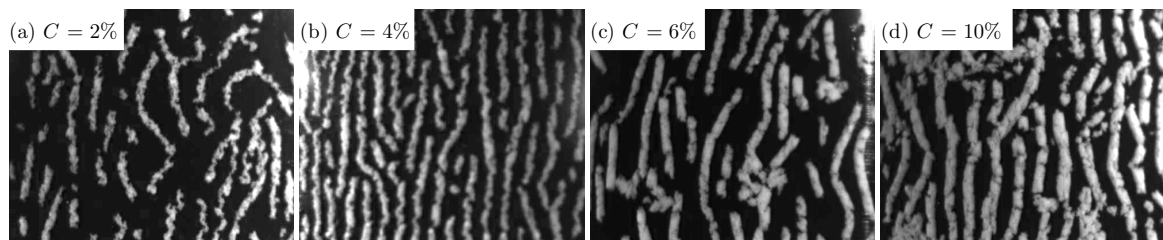


FIGURE 4.5 – Rouleaux obtenus en géométrie de Couette dans des suspensions de billes de verre. Le gap est $h = 0,5 \text{ mm}$ et les concentrations sont : (a) 2 ; (b) 4 ; (c) 6 et (d) 10% en masse.

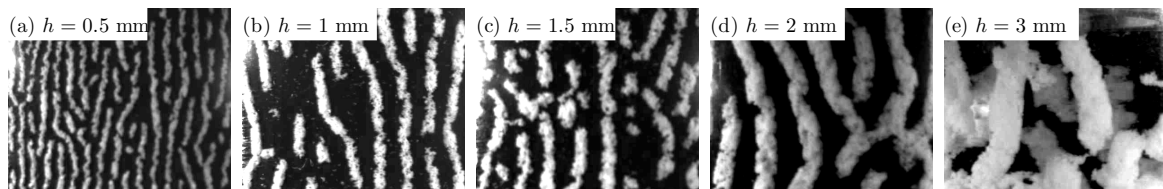


FIGURE 4.6 – Rouleaux obtenus en géométrie de Couette dans des suspensions de billes de verre. La concentration est $C = 4\%$ en masse et les gaps sont : (a) $0,5$; (b) 1 ; (c) $1,5$; (d) 2 et (e) 3 mm . L'image (e) a été obtenue avec un rotor qui n'avait pas été peint en noir : les structures de l'autre côté du Couette sont donc visibles à l'arrière-plan.

La figure 4.5 présente des structures obtenues pour différentes concentrations dans un gap de $0,5 \text{ mm}$. On peut voir que l'écart entre les rouleaux ainsi que leur taille ne

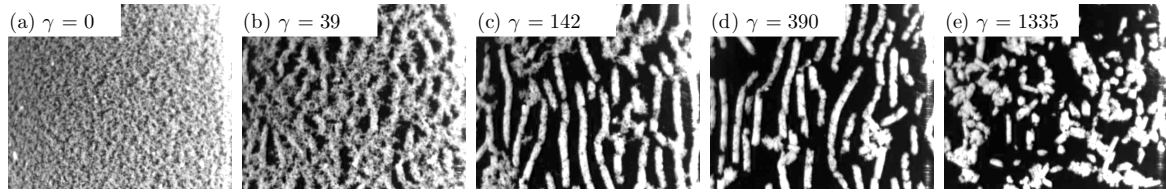


FIGURE 4.7 – Images au cours du temps d’une suspension de billes de verre pour $C = 6\%$; $h = 0.5$ mm et $\dot{\gamma} = 40$ s $^{-1}$.

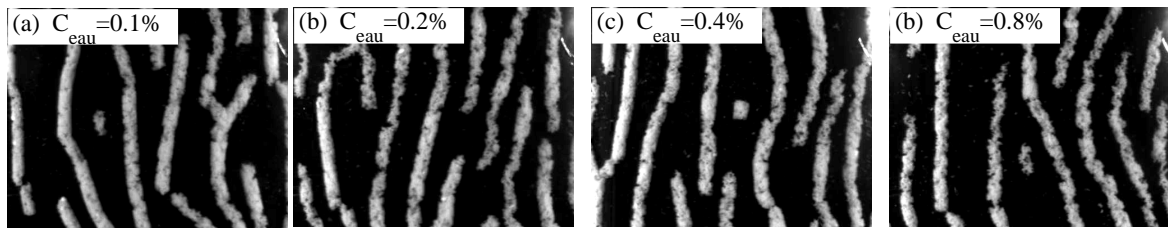


FIGURE 4.8 – Suspensions de billes de verre structurées à un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 15$ s $^{-1}$ en géométrie de Couette avec un entrefer $h = 1$ mm et une concentration en billes de verre $C = 4\%$. La concentration en eau C_{eau} vaut : (a) 0.1%; (b) 0.2%; (c) 0.4% et (d) 0.8% en masse. Les systèmes présentent une apparence très similaire.

semblent pas évoluer de façon systématique avec la concentration. Les rouleaux ressemblent toutefois d’autant plus à un cylindre avec des bords nets que la concentration est élevée.

La figure 4.6 montre l’évolution de la forme des structures en fonction du gap pour une suspension à 4% en masse de billes de verre. Le comportement est le même que pour le noir de carbone : la taille et l’écartement entre les rouleaux augmentent clairement avec le gap. La figure 4.6 (e) a été obtenue sans peindre le rotor en noir ce qui permet de voir les structures de l’autre côté du rotor à l’arrière plan.

La figure 4.7 représente l’évolution temporelle d’un échantillon à $C = 6\%$ confiné sur $h = 0.5$ mm et cisailé à $\dot{\gamma} = 40$ s $^{-1}$. L’image (a) correspond à l’état initial obtenu juste après le précisaillement à haut taux de cisaillement (environ 2000 s $^{-1}$). L’image (b) montre que des déformations importantes, de l’ordre de plusieurs dizaines, sont nécessaires pour obtenir un état structuré : pour une déformation de 3900% les rouleaux ne sont toujours pas complètement formés. Les figures 4.7 (c) et (d) correspondent à l’« état stationnaire » où les rouleaux sont pleinement développés. Finalement, les structures se fragmentent en rouleaux de plus en plus petits et finissent par sédimenter ou coller aux parois (figure 4.7 (e)).

Enfin, la figure 4.8 montre qualitativement que les structures ne dépendent pas de la concentration en eau à partir du moment où celle-ci est suffisamment élevée pour créer de l’attraction. Ceci a été confirmé par des mesures quantitatives et nous n’avons donc pas fait varier ce paramètre par la suite.

Nous avons observé qualitativement que les rouleaux, à la fois dans les gels de noir de carbone et dans les suspensions de billes de verre, ont une taille et une périodicité bien

définies pour lesquelles seul l'entrefer semble avoir une influence notable. Le paragraphe suivant présente ces résultats de façon quantitative.

4.3 Étude à l'état « stationnaire »

4.3.1 Taille et longueur d'onde

Gels de noir de carbone

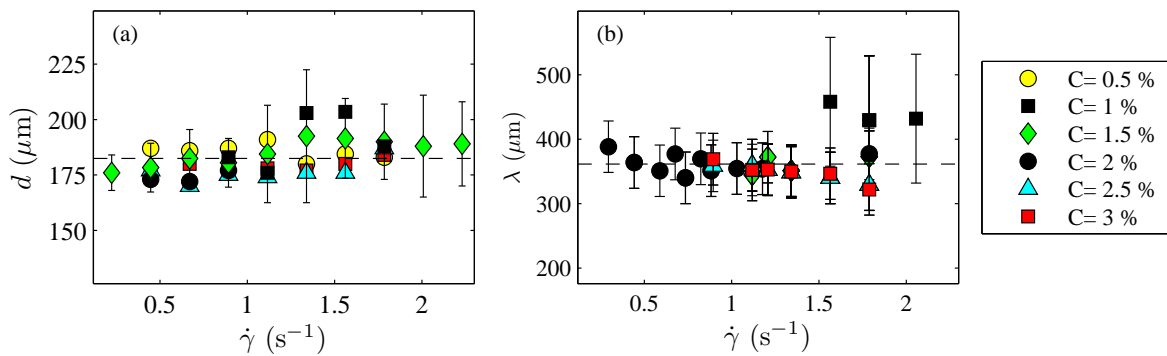


FIGURE 4.9 – (a) Largeur des rouleaux d et (b) longueur d'onde λ en fonction du taux de cisaillement appliqué dans la cellule en translation ($h = 170 \mu\text{m}$) pour des concentrations allant de 0.5 à 3%. Les droites en pointillés indiquent la valeur moyenne des données obtenues : $\langle d \rangle = 182 \pm 12 \mu\text{m}$ et $\langle \lambda \rangle = 360 \pm 30 \mu\text{m}$. Compte tenu des barres d'erreurs, les mesures sont compatibles avec une taille de rouleaux qui vaut exactement le gap et une longueur d'onde indépendante du taux de cisaillement appliqué.

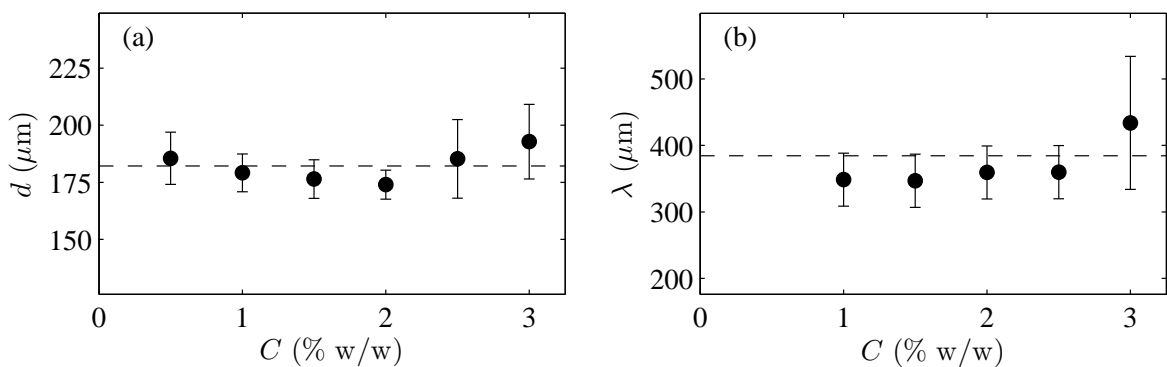


FIGURE 4.10 – (a) Largeur des rouleaux d et (b) longueur d'onde λ en fonction de la concentration dans la cellule en translation ($h = 170 \mu\text{m}$) pour des concentrations allant de 0.5 à 3%. Les droites en pointillés indiquent la valeur moyenne des données obtenues : $\langle d \rangle = 182 \mu\text{m}$ et $\langle \lambda \rangle = 384 \mu\text{m}$. Les deux grandeurs ne dépendent pas de façon nette de la concentration. L'incertitude sur la longueur d'onde mesurée à $C = 3\%$ est plus grande que dans les autres cas car le système n'était pas toujours structuré de façon homogène.

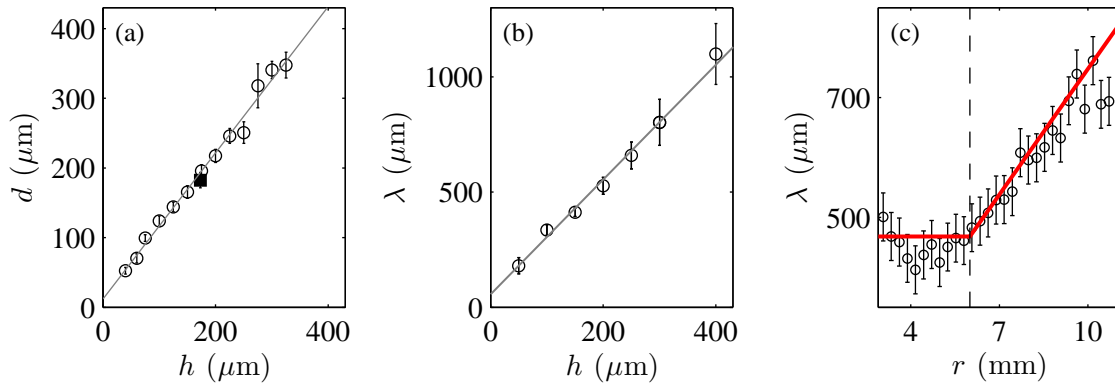


FIGURE 4.11 – Évolution de la géométrie des structures en fonction du gap pour un gel de noir de carbone cisailé en rotation. (a) Taille des structures en fonction du gap en plan-plan. La droite est le meilleur ajustement linéaire d'équation $d = 1.05 h + 12 \mu\text{m}$. (b) Longueur d'onde en fonction de h en plan-plan. Le meilleur ajustement linéaire donne $\lambda = 2.5 h + 60 \mu\text{m}$. (c) Longueur d'onde λ fonction de la distance r à l'axe de rotation en géométrie cône-plan. La courbe est un ajustement d'équation $\lambda = 2.0 h(r) + 50 \mu\text{m}$ qui prend en compte la troncature du cône. En effet, pour un rayon r inférieur à celui indiqué par les pointillés le cône est tronqué et donc l'entrefer h est constant alors qu'il croît linéairement avec r au-delà des pointillés. Le carré noir sur la figure (a) représente les données obtenues en translation.

Ce paragraphe présente les résultats obtenus pour les gels de noir de carbone. Nous avons mesuré la taille des rouleaux ainsi que la longueur d'onde par la méthode expliquée au paragraphe 3.4.1 (page 42) en faisant varier les différents paramètres de contrôle. La figure 4.9 présente les résultats obtenus en translation pour différents taux de cisaillement. Il apparaît que ni la longueur d'onde λ ni la taille des structures d ne dépendent significativement du taux de cisaillement dans la gamme explorée. Ainsi, pour les mesures suivantes, les données seront moyennées sur les différents taux de cisaillement explorés. Compte tenu des barres d'erreur, les données sont compatibles avec une taille de rouleau qui vaut exactement le gap.

La figure 4.10 présente l'évolution des grandeurs d et λ en fonction de la concentration en noir de carbone. La taille des rouleaux coïncide là encore avec la hauteur de confinement. Il est plus surprenant de constater que la longueur d'onde ne dépend pas ou peu de la concentration. En effet, par conservation de la matière, nous nous attendions à voir λ diminuer fortement lorsque C augmente. Le système s'organise donc nécessairement selon des rouleaux de plus en plus concentrés lorsque l'on augmente C , mais toujours répartis à peu près à la même distance les uns des autres. Cet argument sera développé de façon plus détaillée dans le cadre des simulations numériques (paragraphe 5.5.3 page 90). Enfin, la figure 4.11 présente les résultats obtenus en rotation sous le rhéomètre en faisant varier le gap. Les données sont bien ajustées par des droites : la taille des rouleaux correspond au gap (la légère différence étant probablement due à l'incertitude expérimentale). La longueur d'onde augmente avec le gap de façon affine. Toutefois les incertitudes ne nous permettent pas de savoir si elle tend vers 0 lorsque le gap tend vers 0, ou si l'ordonnée à l'origine des ajustements a une réelle signification physique. En cône-plan, il ne faut pas oublier de tenir compte

de la troncature du cône pour les rayons r inférieurs à 6 mm comme cela est expliqué au paragraphe 3.3.2 (page 40). Les ajustements obtenus en cône-plan et en plan-plan ne sont pas tout à fait les mêmes. Cette différence peut venir du fait que la région structurée sous la partie conique est peu étendue (figure 4.3, page 52) ce qui implique que les rouleaux ne disposent pas d'une large zone pour leur permettre de créer des défauts comme en plan-plan (figure 4.3 (c)). De plus, la zone conique étant très peu étendue, nous disposons de peu de données en géométrie cône-plan.

Suspensions de billes de verre

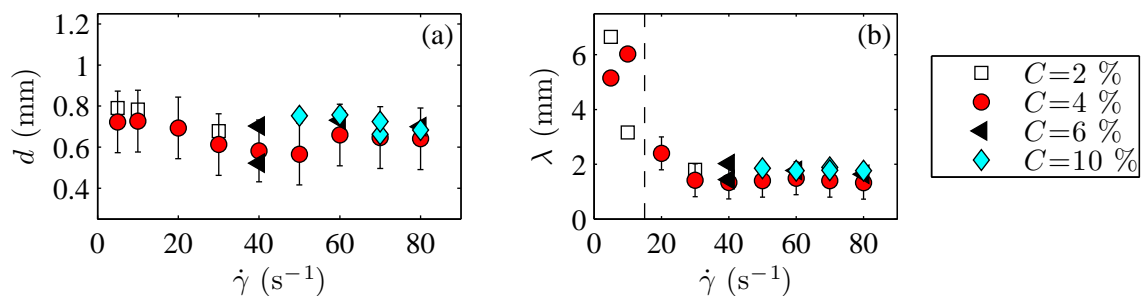


FIGURE 4.12 – (a) Largeur des rouleaux d et (b) longueur d'onde λ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour des suspensions de billes de verre en géométrie de Couette de gap 0,5 mm à différentes concentrations. Les différentes concentrations se superposent. La taille des structures ne dépend pas du taux de cisaillement. La longueur d'onde semble devenir très grande aux bas taux de cisaillement ($\dot{\gamma} < 15 \text{ s}^{-1}$), mais ceci est surtout dû au fait que les structures sont très mal réparties et qu'une description en termes de transformée de Fourier n'est pas adaptée.

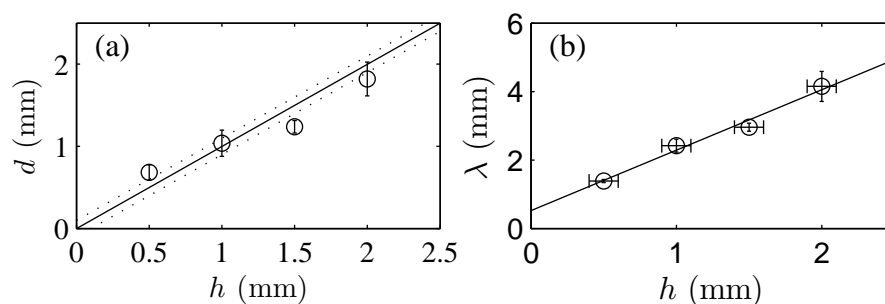


FIGURE 4.13 – (a) Largeur des structures d et (b) longueur d'onde λ en fonction du gap h pour les suspensions de billes de verre. En (a) la droite en trait plein représente la droite d'équation $d = h$ et les pointillés correspondent à l'incertitude sur la mesure du gap. En (b) la droite en trait plein est un ajustement linéaire d'équation $\lambda = 1,8h + 0,5 \text{ mm}$. Les données ont été moyennées sur les différentes concentrations et les différents taux de cisaillement (en restant dans la limite où λ ne dépend pas de $\dot{\gamma}$).

La figure 4.12 présente l'évolution de la taille d des structures et de la longueur

d'onde λ avec le taux de cisaillement et la concentration. Ni d ni λ ne dépendent sensiblement de la concentration. La taille des structures est indépendante du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. En revanche, la longueur d'onde semble être plus grande aux bas taux de cisaillement. Toutefois, cette mesure n'est pas très pertinente puisque les rouleaux ne sont pas répartis de façon homogène pour ces taux de cisaillement très faibles et qu'une partie des billes de verre a déjà sédimenté. La description en termes de transformée de Fourier n'est donc pas adaptée et peut conduire à des artéfacts. En observant directement les images aux faibles taux de cisaillement et en particulier les zones bien structurées, nous nous sommes convaincus que les mesures de λ pour $\dot{\gamma} < 10 \text{ s}^{-1}$ n'étaient pas fiables.

L'évolution de d et de λ avec le gap h est présentée sur la figure 4.13. Les données ont été moyennées sur les différentes concentrations et les différents taux de cisaillement en excluant les $\dot{\gamma}$ trop faibles. Les barres d'erreur représentent la déviation standard sur les données à gap fixé. Dans ce cas où le centrage du rotor par rapport au stator n'est pas parfait (paragraphe 3.3.3 page 41) nous avons indiqué aussi l'incertitude sur le gap h par les lignes pointillées. De la même façon que pour les gels de noir de carbone, la taille des structures semble être simplement fixée par le gap et la longueur d'onde évolue de façon affine avec le gap.

4.3.2 Vitesse des structures

La vitesse de déplacement des structures dans les gels de noir de carbone peut-être mesurée grâce à des diagrammes spatio-temporels (figures 4.14 (a) et (b)) :

- en translation, nous avons tracé l'évolution de l'intensité lumineuse sur une ligne horizontale de l'image au cours du temps,
- en rotation, nous avons tracé l'évolution de l'intensité lumineuse sur un arc de cercle centré sur l'axe de rotation.

Les diagrammes sont alors constitués de lignes noires et blanches obliques qui indiquent que les structures se déplacent à vitesse constante. Nous avons mesuré les pentes de ces lignes pour différentes valeurs des paramètres de contrôle. Les vitesses obtenues par ces mesures sont présentées sur les figures 4.14 (c) et (d). Elles ont été normalisées par la vitesse de la paroi mobile qui impose le cisaillement.

On observe que la vitesse des structures correspond parfaitement à la moitié de la vitesse de la paroi mobile. Ce résultat est compatible avec un rouleau de la taille du gap en rotation solide sans glissement entre deux plans. Ceci est confirmé par les observations directes à fort grossissement dans les gels de noir de carbone. La rotation solide est parfaitement visible à l'œil nu dans le cas des suspensions de billes de verre pour lesquelles la mesure précise de la vitesse des structures n'a pas été effectuée.

Ce résultat a une conséquence importante : une fois que les rouleaux sont formés, ils se déplacent tous à la même vitesse et ne peuvent donc plus interagir directement les uns avec les autres. Ainsi un rouleau pourra rattraper un agglomérat de particules seulement si celui-ci a une taille plus petite que le gap (ou être rattrapé si l'agglomérat est en moyenne plus haut que le rouleau, mais c'est rarement le cas compte tenu de la sédimentation).

De plus, cette rotation solide est problématique pour les rouleaux cisailés en rotation dans une géométrie plan-plan. En effet, le plan supérieur impose une vitesse

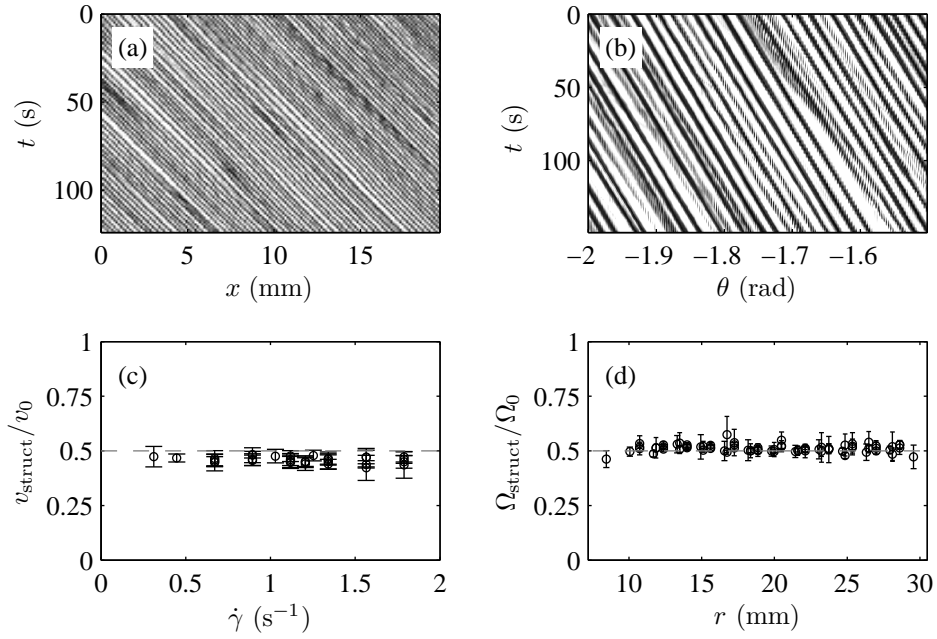


FIGURE 4.14 – (a) Diagramme spatio-temporel représentant l'évolution d'une ligne horizontale sur les images obtenues en translation. (b) Diagramme spatio-temporel obtenu dans une expérience de cisaillement en rotation en traçant l'évolution de l'intensité lumineuse moyenne selon un arc un cercle. (c) Vitesses des structures normalisées par la vitesse de la plaque en translation en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations ($C = 1-2,5\%$). (d) Vitesse angulaire des structures normalisées par la vitesse angulaire de la plaque en rotation en fonction de la distance à l'axe de rotation pour différents taux de cisaillement ($\dot{\gamma} = 0,5-5 \text{ s}^{-1}$), différents entrefers ($h = 100-400 \text{ }\mu\text{m}$) et $C = 2\%$. Les structures se déplacent exactement deux fois moins vite que le système qui leur impose le cisaillement.

croissante avec la distance à l'axe de rotation, mais les structures sont des cylindres alignés selon des rayons (figure 4.15). La géométrie des structures leur impose de tourner à la même vitesse alors que la géométrie de la cellule de cisaillement leur impose de tourner avec une vitesse croissante lorsque la distance à l'axe de rotation augmente. C'est pourquoi les structures en rotation ont tendance à se fragmenter en rouleaux de plus en plus courts au cours du temps. La dynamique sera étudiée plus en détail au paragraphe 4.4 (page 62). À l'inverse, en géométrie cône-plan, les structures ont une forme conique avec le même angle que celui du cône et ne présentent pas cette incompatibilité géométrique.

4.3.3 Taux de cisaillement critique

Mesures expérimentales

Nous avons observé que les structures n'existent qu'en-dessous d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$. Les simulations numériques présentées au paragraphe 5 et plus particulièrement les résultats présentés au paragraphe 5.5.4 (page 91) suggèrent que ce taux de cisaillement critique dépend fortement de la hauteur de confinement du

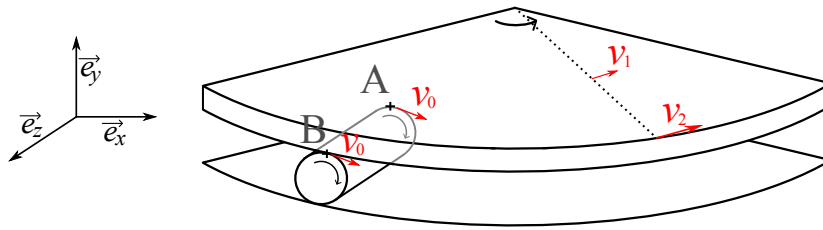


FIGURE 4.15 – Schéma illustrant l'incompatibilité géométrique entre les rouleaux et un cisaillement en rotation plan-plan. Le rouleau étant en rotation solide autour de l'axe z , il a la même vitesse au point A et au point B. À l'inverse, le plan supérieur est en rotation solide autour de l'axe y et sa vitesse v_1 en A est inférieure à la vitesse v_2 en B. Les structures se fragmentent donc en rouleaux de plus en plus courts.

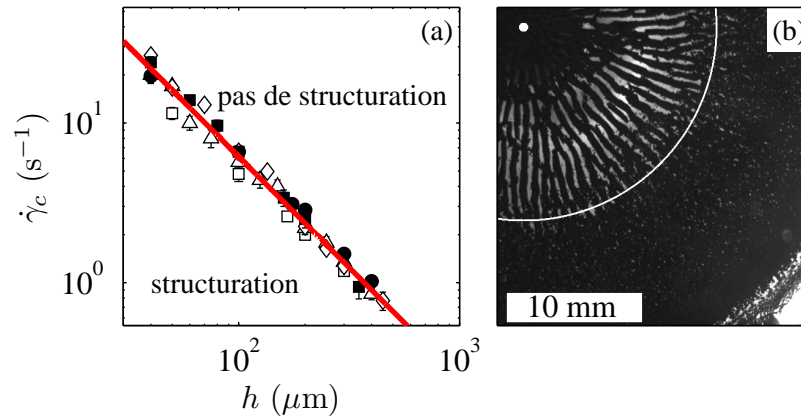


FIGURE 4.16 – (a) Taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ au-delà duquel les structures n'apparaissent pas dans le noir de carbone, en fonction du gap h et pour différentes concentrations : 1 % (\square) ; 1,5 % (\triangle) ; 2 % (\bullet) ; 2,5 % (\diamond) et 3 % en masse (\blacksquare). La ligne rouge est un ajustement par une loi de puissance de l'ensemble des données : $\dot{\gamma}_c = A h^{-\alpha}$ avec $A = 3650$ et $\alpha = 1,39$. (b) Rappel de la méthode de mesure expliquée au paragraphe 3.4.3 (page 45).

système. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_c$ a été mesuré expérimentalement par la méthode décrite au paragraphe 3.4.3 (page 45). Les barres d'erreur associées à la mesure de $\dot{\gamma}_c$ correspondent à la déviation standard sur les mesures obtenues en différents points d'une image, sur différentes images et à différents taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{ext}$ imposés.

Dans le cas du noir de carbone, les résultats sont présentés sur la figure 4.16. On constate que le taux de cisaillement critique décroît fortement avec le gap. Les données sont très bien décrites par une loi de puissance de la forme $\dot{\gamma}_c = A h^{-\alpha}$ avec $\alpha = 1,4 \pm 0,1$. L'exposant α et le pré-facteur A ne dépendent pas de la concentration. La figure 4.17 montre les résultats obtenus dans les suspensions de billes de verre. Le taux de cisaillement critique présente ici des incertitudes nettement plus grandes liées à la méthode de mesure. En effet, pour le noir de carbone, une seule expérience en géométrie plan-plan en rotation permet de tester tous les taux de cisaillement entre 0 et $\dot{\gamma}_{ext}$. À l'inverse, dans le cas des suspensions de billes de verre, chaque taux de cisaillement a dû être testé individuellement puisque que l'échantillon est cisailé en

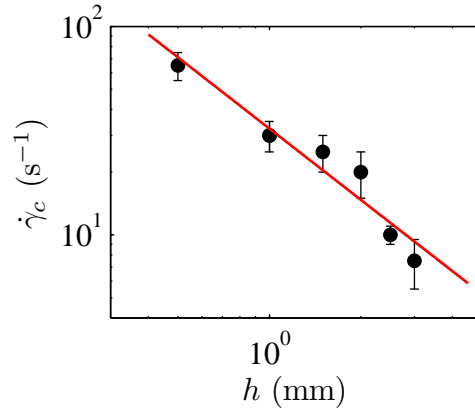


FIGURE 4.17 – Taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ en fonction du gap h dans le cas des suspensions de billes de verre à 4%. La droite est un ajustement par une loi de puissance $\dot{\gamma}_c = B h^{-\beta}$ avec $B = 32,33$ et $\beta = 1,14$.

géométrie de Couette. Bien que les données couvrent une gamme restreinte de gap h (0,3–3 mm), nous avons choisi de réaliser un ajustement par une loi de puissance $\dot{\gamma}_c = B h^{-\beta}$ pour rester cohérent avec l'évolution de $\dot{\gamma}_c$ observée dans le cas du noir de carbone. L'exposant β vaut 1,14 dans le cas des billes de verre.

Discussion

Le seuil en taux de cisaillement peut s'expliquer par un équilibre entre les forces de cisaillement qui tendent à séparer les particules et la force d'attraction entre les particules qui les maintient proches les unes des autres. Ce type de raisonnement est généralement utilisé pour estimer la taille des agglomérats en fonction du taux de cisaillement appliqué [Negi et Osuji, 2009a]. Si on considère un agglomérat dont la taille est environ le gap h , alors les forces visqueuses F_{visq} peuvent être estimées de la façon suivante : $F_{\text{visq}} \sim \eta_s \dot{\gamma} h^2$ où η_s est la viscosité du solvant. L'agglomérat sera cassé en deux morceaux si la force visqueuse est plus grande que la force d'attraction $F_{\text{attr}} \sim N_s U / \delta$, où δ est la portée du potentiel attractif, U sa profondeur, et N_s est le nombre de liens à casser pour séparer l'agglomérat en deux morceaux. En prenant en compte la dimension fractale d_f de l'agglomérat, $N_s \sim h^{d_f-1}$, la force attractive peut s'écrire : $F_{\text{attr}} \sim h^{d_f-1} U / \delta$. Ainsi, des agglomérats de taille h ne peuvent pas se former si $F_{\text{visq}} > F_{\text{attr}}$ ce qui correspond à $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ avec :

$$\dot{\gamma}_c \sim \frac{U}{\eta_s \delta} h^{d_f-3}. \quad (4.1)$$

Les mesures expérimentales présentées sur les figures 4.16 et 4.17 montrent que la dépendance de $\dot{\gamma}_c$ en h suit effectivement une loi de puissance. Nos mesures indiquent une dimension fractale $d_f = 3 - \alpha = 1,6 \pm 0,1$ dans les gels de noir de carbone et $d_f = 1,9 \pm 0,2$ pour les suspensions de billes de verre. Des travaux précédents sur la structure à l'équilibre des gels de noirs de carbone en suspension dans différentes huiles ont mesuré une dimension fractale $d_f = 1,8$ [Ehrburger-Dolle *et al.*, 1990;

Bezot et Hesse-Bezot, 1998] ce qui correspond à un mécanisme d'agrégation de type « Diffusion Limited Cluster Aggregation » (DLCA). Toutefois, les structures induites par le cisaillement n'ont a priori pas la même dimension fractale que le gel au repos. En effet, des études théoriques et expérimentales concernant les dispersions de particules faiblement attractives cisillées montrent une augmentation de la dimension fractale qui vaut alors environ 2,3. Les approximations conduisant à l'équation (4.1) sont assez grossières et une approche plus détaillée telle que celle développée par Potanin [1991] qui prend en compte la probabilité de rencontre entre deux agglomérats ainsi que le fait que cette agrégation n'est pas irréversible serait sans doute plus adaptée.

Enfin, étant donné que le taux de cisaillement critique dépend du gap, la géométrie cône-plan est problématique. En effet, bien que le taux de cisaillement soit uniforme, le gap lui ne l'est pas. Ainsi, l'intérieur du cône peut correspondre à un taux de cisaillement inférieur à $\dot{\gamma}_c$ alors que l'extérieur peut être au-delà de $\dot{\gamma}_c$. Ceci explique pourquoi sur la figure 4.3 (page 52), l'échantillon n'est pas structuré loin de l'axe de rotation.

4.4 Dynamique de formation des structures

Le paragraphe précédent concerne des résultats obtenus lorsque les rouleaux sont déjà formés et avant qu'ils ne cassent, c'est-à-dire dans ce que nous avons appelé l'état « stationnaire ». Nous allons ici nous intéresser à la dynamique de formation des rouleaux et plus particulièrement à la durée nécessaire pour former les structures.

4.4.1 Scénario général

La figure 4.18 présente l'évolution de la contrainte σ et de l'intensité lumineuse I_0 au cours du temps pour un gel de noir de carbone de concentration $C=2\%$ cisillé à $\dot{\gamma}=0,5 \text{ s}^{-1}$ en plan-plan avec un gap $h=150 \text{ }\mu\text{m}$. On peut distinguer trois régimes :

1. Les rouleaux se forment progressivement, la contrainte passe par un maximum puis diminue et l'intensité lumineuse augmente (1–4).
2. Les rouleaux sont formés et se déplacent en roulant entre les deux plans. La contrainte et l'intensité lumineuse restent stables : on est dans l'état « stationnaire » (5–6). Le signal de contrainte commence à être bruité.
3. Les rouleaux se cassent et les agglomérats ainsi formés sédimentent et restent ensuite immobiles. La contrainte a une évolution bruitée et l'intensité lumineuse diminue légèrement (7–8).

La figure 4.19 montre elle aussi cette évolution en trois étapes sur les diagrammes spatiotemporels : (1) formation ; (2) « état stationnaire » et (3) instabilité des rouleaux. On peut voir les trois étapes qui sont séparées par des pointillés rouges et ce dans les trois géométries dans lesquelles nous avons étudié le noir de carbone.

4.4.2 Gels de noir de carbone cisillés en translation

Un premier moyen de suivre la formation des structures a été présenté au paragraphe 3.4.4 (page 47) : il s'agit de considérer l'intensité lumineuse moyenne sur une

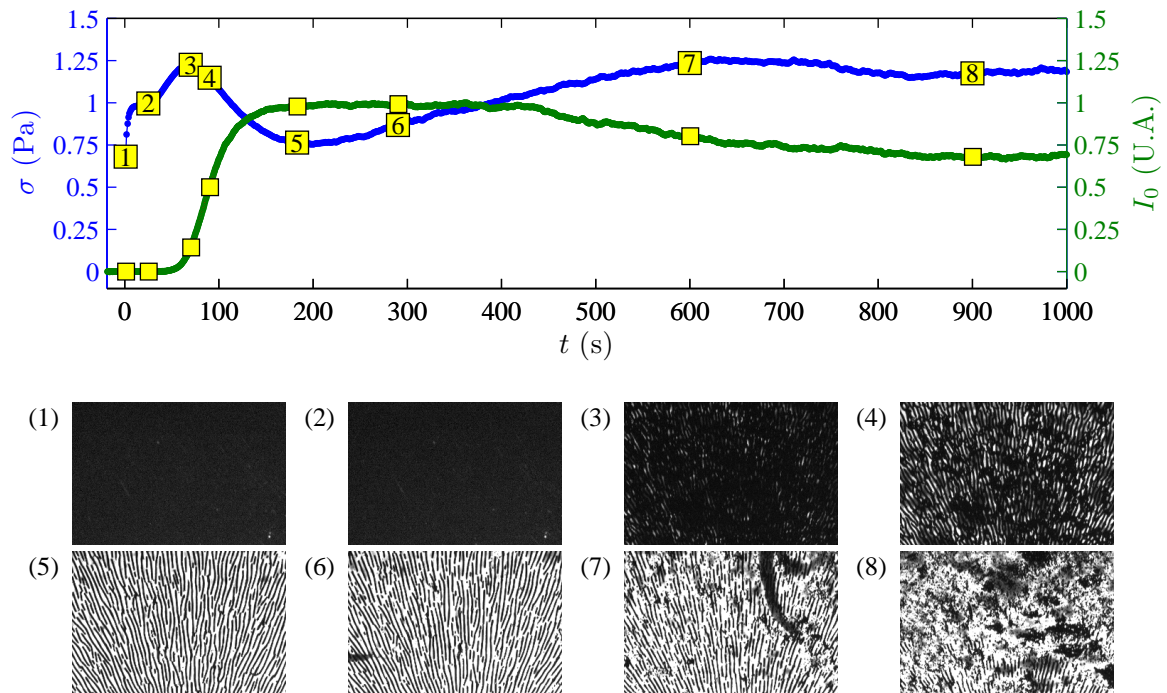


FIGURE 4.18 – Contrainte σ et intensité lumineuse moyenne I_0 au cours du temps pour un gel de noir de carbone de concentration $C=2\%$ cisailé à $\dot{\gamma}=0,5 \text{ s}^{-1}$ en plan-plan avec un gap $h=150 \mu\text{m}$. Les images (1–8) ont été prises à différents instants indiqués par les carrés sur les courbes.

région de l'image. La figure 4.20 présente l'évolution de l'intensité lumineuse moyenne pour un gel de noir de carbone à 2,5% en masse cisailé en translation en fonction du temps et en fonction de la déformation. La zone sur laquelle l'intensité lumineuse est moyennée est décalée au cours du temps à une vitesse moitié de celle de la plaque afin de suivre les structures. Les courbes présentent toutes une forme similaire. Afin d'essayer de les superposer, nous avons effectué le changement de variable $t \rightarrow \gamma$ (figure 4.20 (b)). Les courbes ne se superposent pas parfaitement, mais l'écart entre les courbes à différents taux de cisaillement est du même ordre de grandeur que l'écart entre deux expériences effectuées au même taux de cisaillement (voir par exemple $\dot{\gamma} = 1,8 \text{ s}^{-1}$). Ainsi, il est possible de conclure qu'aux incertitudes expérimentales près, la déformation permet de superposer les courbes et représente donc le paramètre contrôlant la dynamique de formation des structures.

Nous avons aussi étudié l'évolution de l'intensité de la transformée de Fourier pour le vecteur d'onde correspondant à la longueur d'onde des structures. Les données correspondant aux mêmes expériences que celles présentées sur la figure 4.20 sont reportées sur la figure 4.21. On constate là aussi que la déformation permet de bien superposer les différentes courbes.

La figure 4.22 (a) confirme le résultat de la figure 4.20 (b) de façon quantitative en présentant la déformation γ_{opt} à mi-hauteur en fonction du taux de cisaillement pour un gel de noir de carbone à 2,5% en masse.

Nous avons mesuré γ_{opt} à différentes concentrations. Les résultats sont présentés

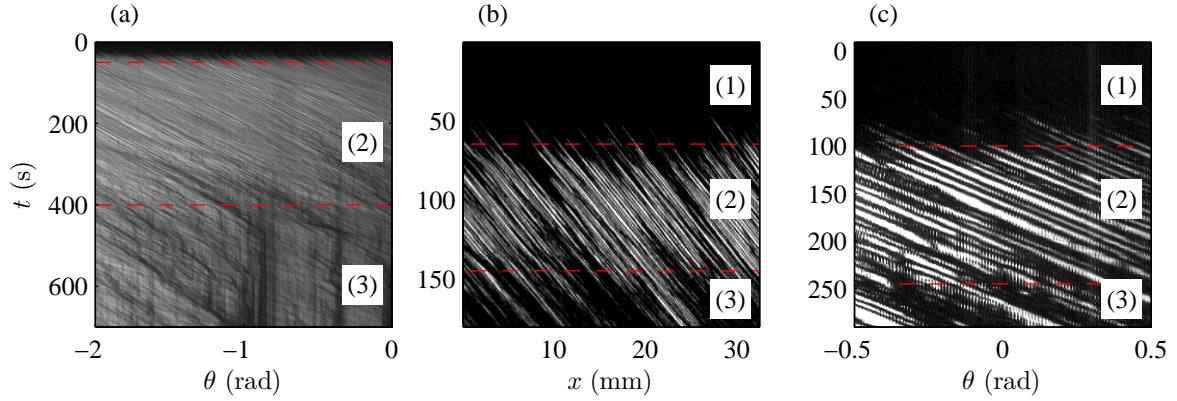


FIGURE 4.19 – Diagrammes spatiotemporels obtenus pour des gels de noir de carbone en (a) plan-plan en rotation ($h = 100 \mu\text{m}$, $C = 2\%$ et $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$); (b) plan-plan en translation ($C = 2,5\%$ et $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$) et (c) cône-plan en rotation ($C = 2\%$ et $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$).

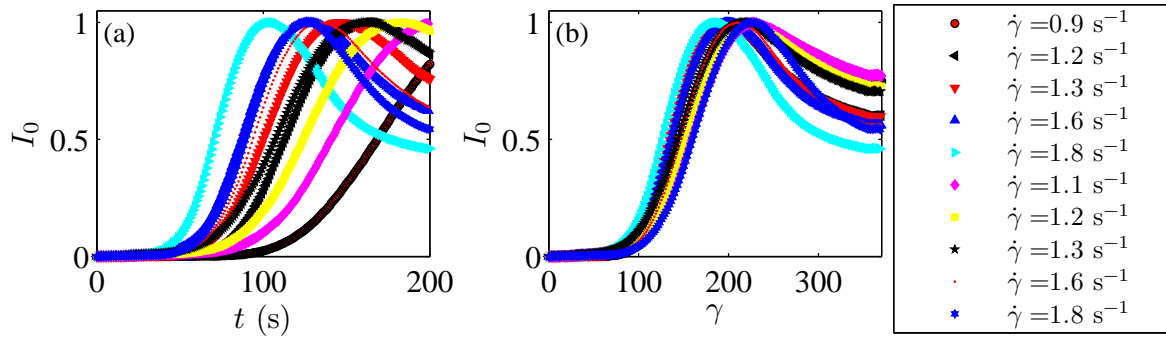


FIGURE 4.20 – Intensité lumineuse moyenne en fonction (a) du temps et (b) de la déformation pour des gels de noir de carbone de concentration $C = 2,5\%$ à différents taux de cisaillement dans la cellule en translation. Le changement de variable $t \rightarrow \gamma$ permet de superposer correctement les courbes.

sur la figure 4.22 (b). Les structures se forment plus vite lorsque la concentration augmente. Une explication possible est l'augmentation de la probabilité de rencontre entre les particules de noir de carbone lorsque la concentration augmente.

4.4.3 Gels de noir de carbone cisailés en rotation

Nous avons vu au paragraphe précédent que pour une concentration en noir de carbone donnée, les structures se forment au bout d'une déformation caractéristique. Ce résultat nous conduit à mettre en évidence une spécificité de la géométrie plan-plan en rotation : les structures se forment en général d'abord à l'extérieur puis à l'intérieur de la cellule. En effet, la déformation γ à laquelle l'échantillon est soumis à un instant t donné est proportionnelle à la distance r à l'axe de rotation : $\gamma = \frac{r}{h} \dot{\gamma}_{ext} t$. La figure 4.23 présente l'intensité $I(r, \theta, t)$ moyennée sur les angles θ sous forme de diagramme spatio-

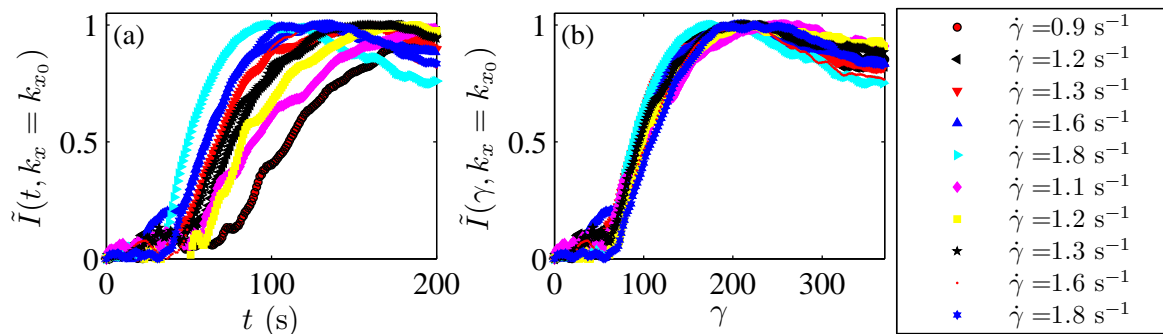


FIGURE 4.21 – Intensité de la transformée de Fourier en $k_x = 1/\lambda$ en fonction (a) du temps et (b) de la déformation pour des gels de noirs de carbone de concentration $C = 2,5\%$ à différents taux de cisaillement dans la cellule en translation. Le changement de variable $t \rightarrow \gamma$ permet de superposer correctement les courbes.

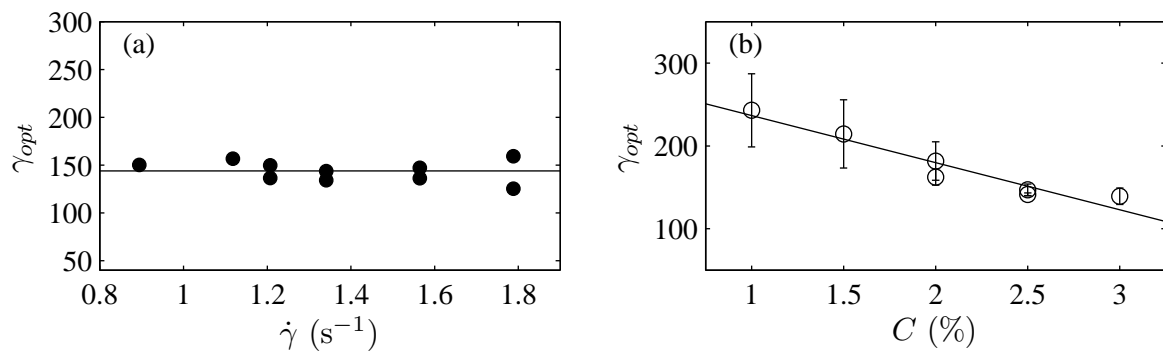


FIGURE 4.22 – (a) Déformation γ_{opt} correspondant au moment où l'intensité lumineuse vaut la moitié de sa valeur maximale pour des gels de noirs de carbone de concentration $C = 2,5\%$ en fonction du taux de cisaillement dans la cellule en translation. La droite horizontale représente la moyenne des données $\langle \gamma_{opt} \rangle = 144$. (b) Évolution de γ_{opt} en fonction de la concentration C . La droite est un ajustement linéaire d'équation $\gamma_{opt} = 290 - 57 \times C$.

temporel. Les couleurs chaudes correspondent à une intensité lumineuse moyenne élevée et donc à un état structuré.

La figure 4.23 (a) montre que les structures se forment d'abord pour les rayons r élevés, donc à la périphérie du plan, c'est-à-dire aux endroits qui ont été soumis à la plus grande déformation. La figure 4.23 (b) montre que les structures se cassent aussi d'abord à l'extérieur : les couleurs redeviennent froides pour les rayons r élevés puis pour les rayons faibles.

Sur la figure 4.23 (b), on peut noter que les structures se sont formées à peu près partout en même temps contrairement à ce qui est présenté sur la figure (a). Ce phénomène se produit de temps en temps mais il ne s'agit pas du cas le plus fréquent.

Lors des expériences en rotation avec le noir de carbone, nous avons mesuré et étudié la réponse en contrainte au cours du temps (paragraphe 3.4.4, page 46). Nous avons repéré la position en déformation γ_{rheol} du premier maximum local de la contrainte.

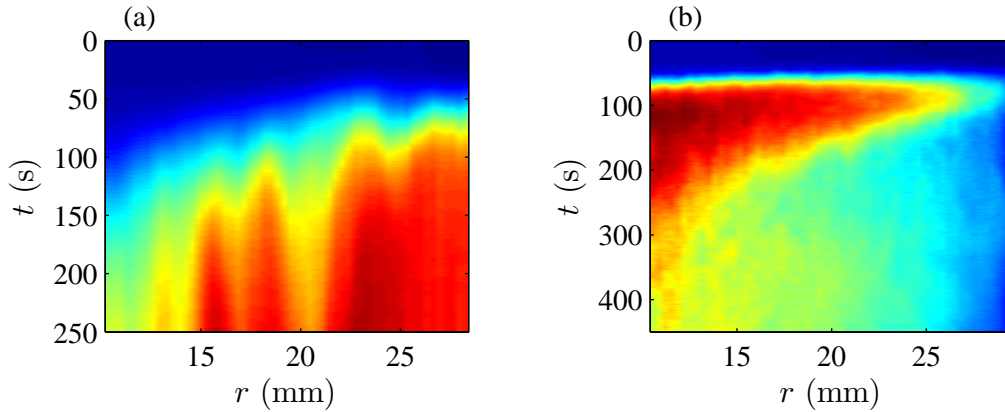


FIGURE 4.23 – Diagramme spatio-temporel représentant l'évolution de l'intensité lumineuse moyennée sur les angles à différents rayons au cours du temps pour des gels de noir de carbone cisailés en rotation plan-plan. Les couleurs chaudes correspondent à une intensité lumineuse élevée. Les paramètres des expériences sont : (a) $C = 2\%$, $h = 50 \mu\text{m}$, $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ et (b) $C = 2\%$, $h = 200 \mu\text{m}$, $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$.

Les données sont présentées sur la figure 4.24. La déformation γ_{opt} caractéristique obtenue par la méthode optique est aussi reportée sur cette figure. γ_{opt} correspond à la moyenne de l'intensité lumineuse sur toute l'image : elle prend donc en compte les différents rayons. On peut remarquer que les deux grandeurs γ_{rheol} et γ_{opt} sont fortement corrélées. Pour des taux de cisaillement inférieurs à $0,2 \text{ s}^{-1}$, les déformations mesurées sont indépendantes du taux de cisaillement imposé. Au-delà, elles augmentent avec le taux de cisaillement. Ce résultat est en apparence contradiction avec celui obtenu en translation (figure 4.22, page 65), où le taux de cisaillement n'avait aucune influence sur la déformation caractéristique γ_{opt} . De plus, pour un gap $h = 100 \mu\text{m}$, le taux de cisaillement critique est supérieur à 2 s^{-1} ce qui est un ordre de grandeur au-dessus de la rupture de pente observée ici. Ce phénomène ne peut donc pas être expliqué en invoquant une région à la périphérie dont le taux de cisaillement serait supérieur au seuil.

Par contre, l'hétérogénéité de cisaillement est peut-être la cause de cette augmentation à haut taux de cisaillement. En effet, en géométrie plan-plan, les mesures à la fois rhéologiques et optiques sont moyennées sur plusieurs rayons et donc sur plusieurs taux de cisaillement. De plus, on peut remarquer sur la figure 4.23 que les rayons $r > 25 \text{ mm}$ ne sont jamais parfaitement structurés. Cet effet de bord et de géométrie est sans doute la cause de la différence entre les résultats en translation et ceux en rotation.

4.5 Conclusion

Nous avons décrit plusieurs caractéristiques de la structuration sous cisaillement de gels de noir de carbone et de suspensions de billes de verre dans trois géométries différentes et à différentes concentrations. Tout d'abord on observe que les structures sont des cylindres dont la taille d est égale à la hauteur de confinement qui roulent

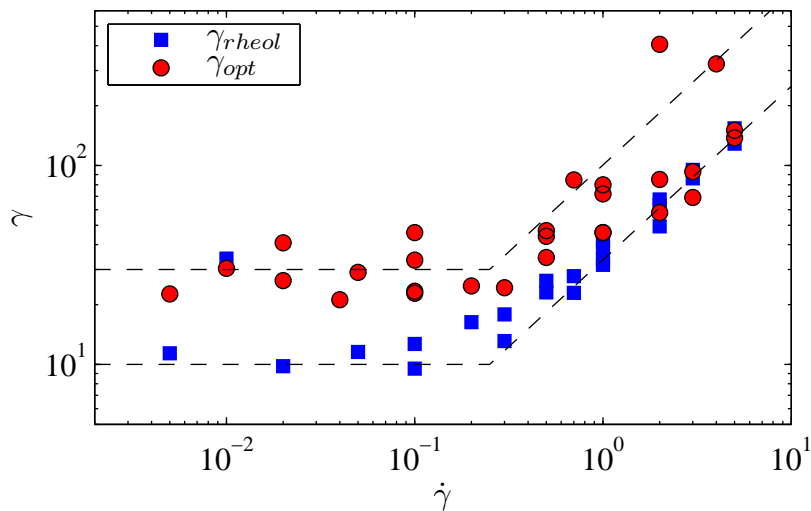


FIGURE 4.24 – Déformations caractéristiques obtenues par méthode optique (γ_{opt} ●) et en repérant la position du maximum de la contrainte (γ_{rheol} ■) dans le cas de gels de noir de carbone cisailés en rotation plan-plan avec un gap $h = 100 \mu\text{m}$. Les différentes concentrations ne présentaient pas de comportement systématique et sont représentées par les mêmes symboles. Les deux méthodes de mesure donnent une évolution similaire en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Les lignes en pointillés sont des guides pour l'œil.

en rotation solide entre les deux parois qui les cisailent. Leur forme est fixée par la géométrie de confinement. Ces cylindres sont espacés de façon à peu près régulière avec une périodicité λ qui ne dépend elle aussi que de la géométrie de confinement. En particulier, λ ne dépend pas de la concentration du système étudié ce qui implique que la concentration à l'intérieur des rouleaux augmente. Le mécanisme qui conduit à une augmentation de la concentration des rouleaux plutôt qu'à une diminution de la longueur d'onde reste une question ouverte.

De plus, il existe un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ au-delà duquel les structures ne peuvent pas se former car les forces de friction sont suffisamment importantes pour casser les éventuels rouleaux. Ce taux de cisaillement critique décroît rapidement avec la hauteur de confinement. C'est pourquoi le phénomène de structuration ne peut être observé dans des géométries suffisamment confinées.

D'un point de vue dynamique, tant que le taux de cisaillement est inférieur à $\dot{\gamma}_c$, la déformation suffit à décrire l'état du système qui se structure au bout d'une déformation caractéristique. D'un point de vue rhéologique, dans les gels de noir de carbone, le phénomène de structuration correspond à une forte décroissance de la contrainte nécessaire pour maintenir le taux de cisaillement fixé. Les structures se déstabilisent ensuite selon un mécanisme que nous n'avons pas étudié en détail.

Afin de comprendre quelles les propriétés du système sont nécessaires pour obtenir des rouleaux tels que nous les avons observés, nous avons réalisé des simulations numériques qui font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 5

Simulations numériques

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 5.1 | Introduction | 70 |
| 5.2 | Principe de l’algorithme | 70 |
| 5.2.1 | Principe général | 70 |
| 5.2.2 | Optimisation de la précision | 74 |
| 5.2.3 | Optimisation du temps de calcul | 75 |
| 5.3 | Particules lisses | 77 |
| 5.4 | Particules rugueuses | 79 |
| 5.4.1 | Équations du mouvement | 79 |
| 5.4.2 | Évolution du centre de masse | 79 |
| 5.4.3 | Rotation de particules solides | 80 |
| 5.5 | Résultats | 85 |
| 5.5.1 | Paramètres adimensionnés | 85 |
| 5.5.2 | Résultats qualitatifs | 86 |
| 5.5.3 | Géométrie des structures | 87 |
| 5.5.4 | Diagramme de phase | 91 |
| 5.6 | Bilan des simulations | 93 |
| 5.7 | Comparaison expériences–simulations | 94 |

5.1 Introduction

Les simulations numériques se sont imposées comme un moyen complémentaire aux expériences et à la théorie pour étudier de nombreux phénomènes. Ainsi, de nombreuses méthodes ont été développées dans différents domaines de la physique et en particulier pour étudier la dynamique des fluides [Moin et Mahesh, 1998] ou les matériaux granulaires [Wolf, 1996]. Les simulations numériques permettent de faire varier ou de mesurer des grandeurs physiques difficilement accessibles par l'expérience. De plus, elles permettent de travailler en s'affranchissant de certaines contraintes expérimentales. En contrepartie, il est généralement plus aisé d'avoir un système de grande taille avec de nombreuses particules expérimentalement. Ainsi, les simulations numériques constituent un moyen complémentaire intéressant pour tester des hypothèses.

Nous avons utilisé une approche qui consiste à résoudre les équations fondamentales de la dynamique pour chaque particule d'un système afin de calculer explicitement leur mouvement au cours du temps. Ce type d'approche nécessite de prendre en compte toutes les particules du système, d'où leur appellation de Méthode d'Éléments Discrets (DEM). Calculer toutes les trajectoires permet donc d'accéder à tout instant à l'état exact du système et donc de mesurer facilement toutes les grandeurs d'intérêt. Par contre, la taille des systèmes que l'on peut modéliser est limitée par la puissance de calcul accessible. Plus précisément, nos simulations utilisent la méthode de dynamique moléculaire. Cette méthode a été développée à l'origine pour étudier des systèmes liquides ou gazeux grâce au suivi du mouvement de chaque molécule [Allen et Tildesley, 1989].

Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter le principe de l'algorithme en détaillant les différentes méthodes permettant d'optimiser les simulations. Dans un deuxième temps, nous verrons quels résultats ont été obtenus grâce aux simulations avec des sphères lisses et pourquoi nous avons décidé d'utiliser des particules rugueuses. Il est pour cela nécessaire de prendre en compte la rotation des particules ce qui nécessite de modifier légèrement l'algorithme d'intégration. Enfin, nous verrons les résultats obtenus dans le cas de particules rugueuses, qui seront à mettre en parallèle avec ceux des expériences présentées précédemment.

5.2 Principe de l'algorithme

5.2.1 Principe général

On considère N particules sphériques numérotées $i \in [0; N - 1]$, de position $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, de diamètre d (monodisperses) dans un espace de dimension $L \times H \times W$ (figure 5.1). Afin de se placer dans une géométrie similaire à celle des expériences, notre système sera confiné selon y . La hauteur H sera comprise entre 2.5 et 20 tailles de particules.

La simulation numérique se déroule en plusieurs étapes :

1. On calcule pour chaque particule i la résultante F_i des forces appliquées sur la particule. Cette résultante peut dépendre a priori des positions et des vitesses de toutes les autres particules.

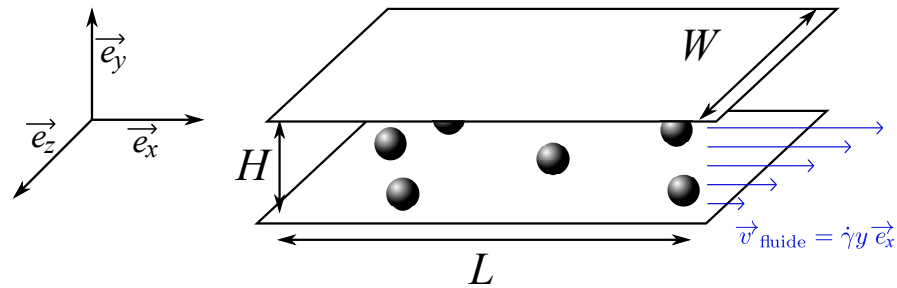


FIGURE 5.1 – Schéma illustrant le domaine et les notations considérées.

2. On intègre les équations du mouvement pour chaque particule simultanément pendant un intervalle de temps dt .
3. On remplace les anciennes valeurs des positions par les nouvelles calculées à l'étape 2, on incrémente le temps écoulé de dt , puis on revient à l'étape 1.

Intégrer les équations du mouvement de cette façon suppose donc que les forces ne varient pas de façon notable durant dt . Ce critère permet de choisir le pas de temps lorsque l'on connaît les temps caractéristiques de variation des forces.

Initialisation

Dans le schéma itératif présenté au paragraphe précédent, la première étape consiste à calculer les forces en fonction des positions. Il faut donc bien entendu assigner des positions aux particules au début de la simulation. Au même titre que pour une expérience, il convient ensuite de vérifier que les résultats ne dépendent pas fortement de l'état initial.

Pour placer les particules, nous avons choisi une méthode simple :

1. On tire une position aléatoire pour la particule i dans le domaine accessible (à une distance au moins égale à $d/2$ d'un mur pour ne pas être en contact avec une paroi dès le début de la simulation).
2. On vérifie que la particule ne touche pas une particule déjà placée (c'est-à-dire : pour chaque particule j déjà placée ($j < i$), on calcule la grandeur $\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$ que l'on compare à d).
3. S'il n'y a pas de contact, on considère que la particule est placée, sinon on revient à la première étape.
4. On initialise sa vitesse à $\vec{0}$.
5. On passe à la particule suivante.

Cette méthode présente plusieurs défauts. Tout d'abord, elle ne permet pas d'atteindre des concentrations élevées : en effet, le tirage aléatoire peut placer deux particules à une distance centre à centre légèrement inférieur à $2d$. Dans ce cas, il n'est pas possible de placer une troisième particule au milieu alors qu'un léger mouvement d'une des premières pourrait suffire à libérer la place nécessaire. De plus, placer une particule devient de plus en plus coûteux en temps de calcul lorsque de nombreuses particules sont déjà placées. En effet, lorsque l'on place la particule à une position aléatoire, si

de nombreuses particules ont déjà été placées, la probabilité de se retrouver en contact avec une particule déjà placée est grande. Il faut donc tirer une grande quantité de nombres aléatoires avant de trouver une position disponible.

Toutefois, dans notre cas, ces défauts n'ont pas été très contraignants. Cette étape n'étant effectuée qu'une fois au début de la simulation, il n'est pas très important qu'elle soit rapide. De plus, nous avons cherché à travailler à des fractions volumiques assez faibles, nous n'avons donc pas eu à créer un état initial de forte compacité.

Nous avons vérifié que les résultats des simulations ne sont pas fortement dépendants des conditions initiales en lançant plusieurs simulations avec les mêmes paramètres physiques mais des positions aléatoires différentes. De plus, nous avons également essayé de construire un état initial par un processus de DLA (Diffusion-Limited Aggregation) [Witten et Sander, 1981; Ball *et al.*, 1984] pour obtenir une répartition des particules qui se rapproche plus de celle des expériences. En particulier, utiliser un mécanisme de type DLA permet de placer les particules en contact à l'état initial, ce qui n'est pas le cas si elles sont réparties de façon aléatoire telle que décrite ci-dessus. Nous n'avons pas observé de différence notable au niveau des résultats de la simulation et nous avons donc choisi de continuer à placer les particules de façon aléatoire lors de l'initialisation.

Modèle de force

Afin d'intégrer les équations du mouvement pour chaque particule, il convient de se donner des modèles de force pour les interactions entre particules, entre les particules et les murs et enfin entre les particules et le fluide.

Interaction entre les particules Différents modèles d'interactions ont été utilisés. Ces modèles ne dépendent que de la distance $r_{ij} = \|\vec{r}_{ij}\| = \|\vec{r}_j - \vec{r}_i\|$ entre les particules et ne comportent pas de composante de frottement : $\vec{F}_{ij} = F_{ij} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$.

Les modèles employés doivent être fortement répulsifs pour $r < d$ afin que les sphères s'interpénètrent peu. Ils doivent aussi être attractifs sur une distance finie (la portée de l'interaction). Au-delà, les particules ne se voient plus. Trois modèles de forces ont été implémentés :

$$F_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } 3d < r \\ F_0 \left(\frac{r}{d} - 3 \right) & \text{si } d < r < 3d \\ F_0 \left(\frac{r}{d} - 3 \right) + KF_0 \left(1 - \frac{r}{d} \right) & \text{si } d < r ; K \gg 1 \end{cases} \quad (5.1)$$

$$F_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } 3d < r \\ -F_0 \exp \left(-\frac{r-d}{0.2 \times 3d} \right) & \text{si } d < r < 3d \\ -F_0 \exp \left(-\frac{r-d}{0.2 \times 3d} \right) + KF_0 \left(1 - \frac{r}{d} \right) & \text{si } d < r ; K \gg 1 \end{cases} \quad (5.2)$$

$$F_{ij} = F_0 \left(\left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^{13} - \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^7 \right) \quad (5.3)$$

Les deux premiers modèles sont arbitraires et présentent une répulsion linéaire avec le recouvrement lorsque les particules sont en contact pour limiter l'interpénétration des sphères. Ils présentent ensuite une attraction dont l'intensité décroît avec la distance de

façon linéaire ou exponentielle. Le troisième modèle correspond à une force de Lennard-Jones.

Les résultats des simulations ne dépendant pas de façon notable du choix de ce potentiel, le modèle de Lennard-Jones a donc été retenu pour la majorité des simulations. Nous avons aussi fait l'approximation que $F_{ij} = 0$ pour $r_{ij} > 3d$. Ainsi, nous avons considéré que la portée de notre interaction était de $3d$ pour pouvoir optimiser notre code (voir paragraphe 5.2.3)

Interaction avec le fluide Tout d'abord, ni la poussée d'Archimède ni le poids des particules ne sont pris en compte ce qui est équivalent à considérer des particules de même densité que le fluide. De plus on considère des particules non browniennes c'est-à-dire que la force appliquée aux particules de la part du fluide ne contient pas de composante aléatoire liée à la température. On fait ici l'hypothèse forte que le champ de vitesse dans le fluide est à tout instant celui d'un cisaillement simple entre la plaque du haut ($y = H$) et celle du bas ($y = 0$), on a donc :

$$\vec{v}_{\text{fluide}}(x, y, z) = \dot{\gamma}y \vec{e}_x \quad (5.4)$$

Le modèle d'interaction entre le fluide et les particules employé consiste en une force visqueuse proportionnelle à la différence des vitesses :

$$\vec{F} = -\mu(\vec{v}_i - \vec{v}_{\text{fluide}}(x_i, y_i, z_i)) = -\mu(\vec{v}_i - y\dot{\gamma} \vec{e}_x)$$

Aucune influence des particules sur le fluide n'est donc prise en compte. Nous négligeons donc les effets de type :

- force de portance liée à la rotation de la particule,
- « masse ajoutée » lors de l'accélération [Maxey et Riley, 1983; Loth et Dorgan, 2009] ,
- développement de l'écoulement dans la zone visqueuse avoisinant la particule lorsqu'elle accélère,
- écoulement du fluide induit par le mouvement d'une particule, ce qui crée un couplage entre les particules.

Dans le but d'améliorer ce dernier point, nous avons développé des simulations plus évoluées où nous intégrons aussi les équations de la mécanique des fluides en prenant en compte l'interaction entre les particules et le fluide (annexe A page 163).

Interaction avec les murs Dans nos simulations, les seuls murs sont les plans lisses $y = 0$ et $y = H$. Nous avons choisi de mettre une force simplement proportionnelle à la distance d'interpénétration et perpendiculaire à la surface (c'est-à-dire sans frottement).

$$\vec{F}_{\text{mur}} = \begin{cases} K \left(\frac{d}{2} - y_i \right) \vec{e}_y & \text{si } y_i < 0 \\ \vec{0} & \text{si } 0 < y_i < H \\ K \left(H - \frac{d}{2} - y_i \right) \vec{e}_y & \text{si } H < y_i \end{cases} \quad (5.5)$$

Un modèle de force plus pertinent serait le contact de Hertz qui donne une dépendance de la force en la distance d'interpénétration à la puissance $3/2$. Toutefois, les

répulsions de type ressort (proportionnel à l'interpénétration) sont souvent employées dans les simulations numériques car elles permettent d'avoir une durée de collision indépendante des vitesses des particules. Or, comme nous l'avons dit précédemment, le pas de temps dt doit être choisi de façon à être petit devant les temps caractéristiques de variation des forces, donc en particulier les temps de collisions [Shäfer *et al.*, 1996]. De plus, le but ici est simplement d'empêcher les particules de sortir du domaine physique.

Condition aux limites périodiques

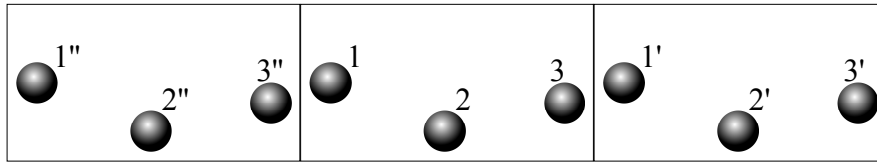


FIGURE 5.2 – Schéma illustrant les conditions aux limites périodiques. Le domaine du milieu a été dupliqué à gauche et à droite.

Dans les simulations numériques, on souhaite s'affranchir des effets de bord dans les directions x et z . Pour cela, les conditions aux limites sont prises périodiques. Concrètement, il faut donc « réintroduire à une extrémité ce qui sort de l'extrémité opposée », c'est-à-dire :

$$\begin{cases} \text{si } x_i < 0, & \text{alors } x_i \text{ est remplacé par } x_i + L \\ \text{si } 0 < x_i < L & \text{alors } x_i \text{ reste inchangé} \\ \text{si } L < x_i & \text{alors } x_i \text{ est remplacé par } x_i - L \end{cases} \quad (5.6)$$

Étant donné que l'on intègre avec un pas de temps petit, une particule ne peut pas se retrouver en $x_i > 2L$ et donc soustraire L suffit à la ramener dans le domaine physique. Il faut procéder de même selon z afin d'être périodique dans les deux directions.

Procéder ainsi revient à dupliquer notre domaine à l'infini à gauche et à droite, il faut donc alors calculer différemment les distances entre les particules. En effet, sur la figure 5.2, si on ne considère pas les conditions aux limites périodiques, la particule la plus proche de la (3) est la particule (2). En revanche, si les conditions aux limites sont périodiques, la particule (1') est maintenant la plus proche de la (3) et il faut donc changer la manière de calculer les distances. Par exemple selon x , la distance Δx à prendre en compte est le minimum entre $|x_i - x_j|$ et $L - |x_i - x_j|$. La distance Δz est calculée de même. Seul Δy vaut simplement $|y_i - y_j|$ compte tenu de la présence des parois. La distance r_{ij} entre les deux particules vaut alors $\sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2}$.

5.2.2 Optimisation de la précision : méthode d'intégration de Verlet

Une fois les modèles de forces fixés, il convient de résoudre les équations du mouvement :

$$\forall i \in [0 ; N - 1] , m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ji} + \vec{F}_{\text{mur}} + \vec{F}_{\text{fluide}} \quad (5.7)$$

La rotation des particules n'est pas prise en compte puisque les forces de frottement ont été négligées.

Pour ce faire, il existe plusieurs méthodes. Celle que nous avons retenue est la méthode de Verlet. Elle s'obtient en faisant le développement limité de $\vec{r}(t + dt)$ et de $\vec{r}(t - dt)$ à l'ordre 3. On a :

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + dt) &= \vec{r}(t) + \partial_t \vec{r}(t) dt + \frac{1}{2} \partial_t^2 \vec{r}(t) dt^2 + \frac{1}{6} \partial_t^3 \vec{r}(t) dt^3 + \mathcal{O}(dt^4) \\ \vec{r}(t - dt) &= \vec{r}(t) - \partial_t \vec{r}(t) dt + \frac{1}{2} \partial_t^2 \vec{r}(t) dt^2 - \frac{1}{6} \partial_t^3 \vec{r}(t) dt^3 + \mathcal{O}(dt^4) \\ \Rightarrow \vec{r}(t + dt) + \vec{r}(t - dt) &= 2\vec{r}(t) + \partial_t^2 \vec{r}(t) dt^2 + \mathcal{O}(dt^4)\end{aligned}$$

On en déduit donc $\vec{r}(t + dt) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - dt) + \frac{dt^2}{m} \vec{F}(t) + \mathcal{O}(dt^4)$ puisque $m \partial_t^2 \vec{r}(t) = \vec{F}(t)$. Ce schéma d'intégration permet donc d'avoir une erreur d'ordre dt^4 et il faut simplement garder en mémoire la position $\vec{r}(t - dt)$. Procéder ainsi représente une nette amélioration de la précision par rapport à deux intégrations successives en utilisant la méthode d'Euler ($x(t + dt) = x(t) + \dot{x}(t)dt + \mathcal{O}(dt^2)$). En utilisant des développements limités, on en déduit de même que :

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + dt) - \vec{r}(t - dt)}{2\delta t} + \mathcal{O}(dt^2)$$

Le schéma d'intégration pour chaque particule est donc :

$$\begin{aligned}\vec{r}_{new} &\leftarrow 2\vec{r} - \vec{r}_{old} + \frac{\vec{F}}{m} dt^2 \\ \vec{v} &\leftarrow \frac{\vec{r}_{new} - \vec{r}_{old}}{2\delta t} \\ \vec{r}_{old} &\leftarrow \vec{r} \\ \vec{r} &\leftarrow \vec{r}_{new}\end{aligned}$$

Les deux dernières étapes permettent de passer au pas de temps suivant. On remarque donc au passage que lors de l'initialisation présentée au paragraphe 5.2.1, il faut prendre soin à initialiser x_{old} de façon compatible avec v . Dans notre cas, il suffit de prendre $x_{old} = x$ puisque l'on part d'une condition initiale $\vec{v} = \vec{0}$.

5.2.3 Optimisation du temps de calcul : comment trouver les voisins ?

Un défi majeur pour ce genre de simulation est le temps de calcul des forces. En effet, pour calculer la résultante des forces \vec{F}_i sur une particule, il faut calculer les interactions avec toutes les autres particules $j \neq i$. Il s'agit donc d'une étape pour laquelle le temps de calcul est proportionnel à N^2 . À l'inverse, le nombre d'opérations nécessaires pour l'intégration est proportionnel à N . Si on veut réduire le temps de

calcul, il convient donc de porter ses efforts sur le calcul des forces qui est ici l'étape limitante.

La première amélioration consiste à considérer que nos interactions ont une portée finie $l_{int} = 3d$. Le calcul des forces n'est nécessaire que pour les particules qui sont à une distance inférieure à la portée de notre interaction. C'est pourquoi nous avons considéré qu'à une distance supérieure à trois diamètres de particule, la force de Lennard-Jones était négligeable devant les autres forces (et en particulier devant la force exercée par le fluide). Il reste néanmoins nécessaire de calculer toutes les distances r_{ij} pour les comparer à la portée de l'interaction. On peut encore améliorer légèrement cette étape en ne comparant pas $r_{ij} = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2}$ à l_{int} , mais en comparant $r_{ij}^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2$ à l_{int}^2 . En effet, on évite ainsi de calculer la racine carrée, ce qui est coûteux en temps de calcul. De plus la valeur l_{int}^2 est gardée en mémoire. Cette amélioration peut sembler minime, mais comme il est nécessaire de faire le calcul de distance environ N^2 fois, il est important de l'optimiser autant que possible.

Une deuxième amélioration consiste à considérer des cellules de taille T légèrement supérieure à la portée de l'interaction. Ainsi, si une particule est dans une cellule, elle ne peut interagir qu'avec les particules qui sont dans la même cellule ou dans une cellule adjacente. Il est assez simple de savoir dans quelle cellule se trouve une particule : il suffit de prendre la partie entière de x_i/T et de même dans les autres directions. Il faut donc sauver pour chaque cellule la liste des particules qu'elle contient. Une première méthode pour cela consiste à créer un tableau de taille $N_x \times N_y \times N_z \times N_{max}$ où N_x, N_y et N_z sont les nombres de cellules dans les trois directions et N_{max} le nombre maximum de particules dans une cellule. Ce tableau étant assez grand alors que la plupart du temps le nombre de particules par boîte est nettement inférieur à N_{max} , il existe une alternative intéressante : la méthode des cellules liées. Pour permettre de retrouver les particules présentes dans une cellule, on procède en plusieurs étapes :

- On crée un tableau à trois dimensions $HoC[N_x][N_y][N_z]$ (« Head of Cell ») et un tableau à une dimension $Liste[N]$.
- On initialise le tableau et la liste à -1 .
- Pour chaque particule i (dans l'ordre croissant), on trouve la cellule la contenant que l'on repère par les trois entiers $n_{x,i} = E\left(\frac{x_i}{T}\right)$, $n_{y,i} = E\left(\frac{y_i}{T}\right)$ et $n_{z,i} = E\left(\frac{z_i}{T}\right)$ (où $E()$ représente la partie entière).
- Si $HoC[n_{x,i}][n_{y,i}][n_{z,i}] = -1$ alors on assigne i à $HoC[n_{x,i}][n_{y,i}][n_{z,i}]$, dans le cas contraire, une particule $j = HoC[n_{x,i}][n_{y,i}][n_{z,i}]$ avec $j < i$ avait déjà été trouvée dans cette boîte. Dans ce deuxième cas, on assigne les tableaux ainsi : $Liste[i] \leftarrow j$ puis $HoC[n_{x,i}][n_{y,i}][n_{z,i}] \leftarrow i$

Une fois les tableaux $Liste$ et HoC remplis ainsi, il est possible de trouver toutes les particules présentes dans une cellule. Pour ce faire, on regarde la case du tableau HoC correspondante. S'il n'y a pas de particules dedans, alors le tableau contient -1 , sinon il contient le numéro de la dernière particule trouvée i . Pour trouver la particule d'avant il suffit de regarder $j = Liste[i]$, puis $Liste[j]$ et ainsi de suite jusqu'à trouver -1 . En effet, $Liste[k] = -1$ indique que la particule k était la première à avoir été trouvée dans la boîte. Cette méthode est illustrée figure 5.3.

Lorsque l'on veut calculer les forces pour une particule i , il suffit donc maintenant de trouver dans quelle cellule $(n_{x,i}, n_{y,i}, n_{z,i})$ elle est présente. Seules les particules présentes dans la même cellule et dans les cellules adjacentes sont suffisamment proches pour

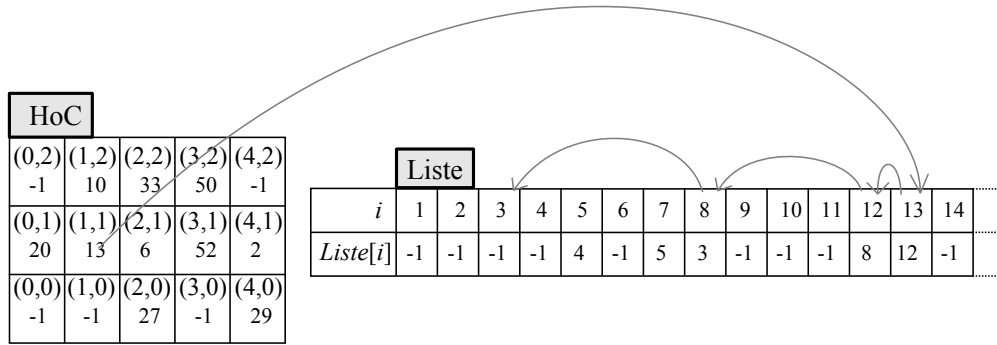


FIGURE 5.3 – Schéma illustrant la méthode des cellules liées. Si on regarde par exemple la cellule (1,1), $HoC[1][1]$ nous indique que la cellule contient la particule $i = 13$, ensuite $Liste[13] = 12$, donc la particule 12 est aussi dans la cellule (1,1), puis la particule 8 et enfin la 3. $Liste[3] = -1$ ce qui indique que l'on a fini : toutes les particules de cette cellule ont été trouvées.

pouvoir interagir. La vérification $r_{ij} < d$ n'est effectuée que pour ces particules. Cela permet un gain de temps très important lorsque la portée de l'interaction est petite devant la taille du système étudié, ce qui est notre cas.

5.3 Premières simulations avec des particules lisses

Nous avons réalisé les premières simulations avec des particules sphériques, lisses et sans frottement solide. Dans ce cas, les particules sont libres de glisser les unes sur les autres. On peut voir sur la figure 5.4 quatre représentations de la position des particules au cours du temps lors d'une telle simulation. Les images représentent une vue de dessus, c'est-à-dire d'un point $y > L$ en regardant selon la direction $-\vec{e}_y$.

On part d'un état initial où les particules sont réparties de façon aléatoire et occupent tout l'espace. Assez rapidement elles se rencontrent sous l'effet du cisaillement et forment des blocs qui s'allongent selon z jusqu'à former des structures perpendiculaires à l'écoulement. Ces structures se déforment ensuite lentement et finissent au bout d'un temps long par s'aligner selon l'écoulement.

Ce comportement n'est pas inintéressant : en effet, certains systèmes comme des gels d'argiles, des émulsions de fluide visco-élastiques ou des miscelles géantes présentent une orientation selon la direction de l'écoulement [Kröger, 2004; Hobbie et Migler, 1999; Sakurai, 2008]. Il s'agit toutefois de systèmes très différents des suspensions que nous voulions modéliser. De plus, dans nos expériences, les structures se forment perpendiculairement à l'écoulement, mais restent stables sur des temps longs et elles ne s'alignent pas selon la vitesse.

En observant les simulations, nous avons émis l'hypothèse que les particules ne pourraient pas passer de rouleaux alignés selon la vorticité à des structures orientées selon la vitesse si les particules ne pouvaient pas glisser librement les unes sur les autres. En effet, il n'y a dans cette simulation ni frottement solide entre les sphères, ni rugosité macroscopique et donc rien n'empêche les particules de glisser les unes sur les autres. Au contraire, dans les expériences présentées au paragraphe 4, nous travaillons

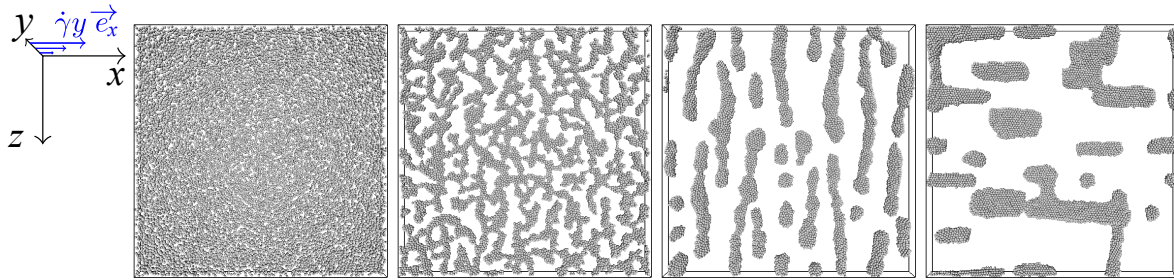


FIGURE 5.4 – Exemple d'évolution temporelle vue du dessus au cours d'une simulation avec des particules lisses, les déformations depuis l'état initial sont (de gauche à droite) $\gamma = 0$; 6; 37 et 400. On voit tout d'abord l'état initial obtenu en positionnant les particules de façon aléatoire. La deuxième image montre que rapidement les sphères sont au contact et que le milieu n'est plus homogène. De longues structures perpendiculaires à l'écoulement se forment ensuite. Sur des temps longs, ces structures se déforment et finissent par s'aligner selon l'écoulement. La simulation a été réalisée avec un nombre de sphères $N = 15000$, une hauteur $H = 5,1d$ sur une largeur et une longueur $W = L = 100d$ et un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$.

entre autres avec des particules de noir de carbone qui sont fortement rugueuses et non sphériques (figure 3.1 page 34).

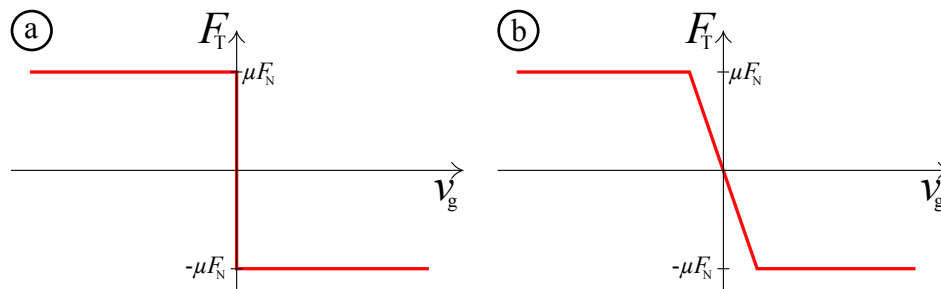


FIGURE 5.5 – Force tangentielle lors d'un contact en fonction de la vitesse de glissement entre les deux solides, (a) Loi de Coulomb (b) Loi de Coulomb régularisée afin d'éviter l'indétermination de la force lorsque la vitesse de glissement est nulle.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons voulu introduire du frottement ou de la rugosité dans nos simulations. Le frottement solide pose des problèmes numériques. En effet, les lois de Coulomb (figure 5.5) donnent une vitesse de glissement v_g nulle tant que $F_T < \mu F_N$ où F_T représente la composante tangentielle des efforts exercés par une particule sur une autre et F_N la composante normale. Ainsi, la force de frottement solide est indéterminée lorsque la vitesse de glissement est nulle, ce qui est problématique puisqu'elle est nécessaire pour intégrer les équations du mouvement. Il existe des solutions, par exemple régulariser artificiellement la loi comme on peut le voir sur la figure 5.5 en raccordant les parties $F_T = \mu F_N$ et $F_T = -\mu F_N$ par un segment de pente finie. Toutefois cette solution ne permet pas de bien décrire un système dans lequel les particules sont au contact pendant des temps longs et où la vitesse de glissement doit effectivement être nulle.

Une autre solution est de modéliser la force tangentielle par un ressort et d'avoir une partie dépendante de l'histoire du contact [Cundall et Strack, 1979]. Nous avons choisi d'utiliser plutôt des particules présentant une rugosité macroscopique (figure 5.6).

5.4 Simulations avec des particules rugueuses

5.4.1 Équations du mouvement

Il est facile de tester si des particules sphériques sont en contact, en effet, il suffit de regarder la distance entre les centres puis de comparer à la somme des diamètres. Pour des formes plus complexes, il est beaucoup plus délicat de déterminer s'il y a contact ou non. Nous avons donc choisi de considérer des particules constituées d'un assemblage de sphères (figure 5.6).

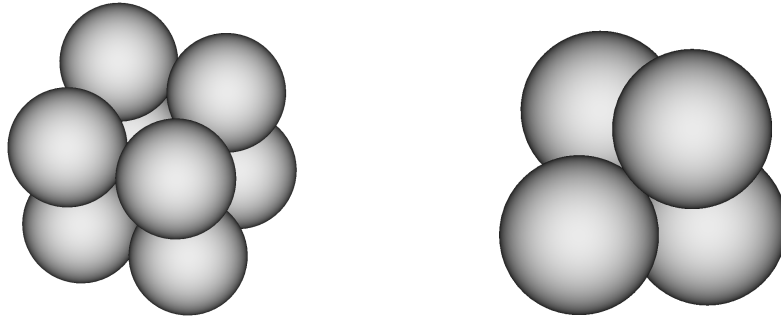


FIGURE 5.6 – Particules rugueuses utilisées dans les simulations numériques : à gauche un cube formé de 8 particules sphériques, à droite un tétraèdre formé de 4 particules sphériques.

On fait ensuite évoluer cet ensemble de N_p particules selon les lois de la mécanique pour un solide indéformable. On note \vec{x}_G la position du centre de masse, \vec{a}_G l'accélération du centre de masse, \vec{L}_G le moment cinétique par rapport au centre de masse et enfin $\vec{\mathcal{M}}_G$ le moment des forces par rapport au centre de masse. Les équations du mouvement sont :

$$\left(\sum_{i=0}^{i < N_p} m_i \right) \vec{a}_G = \vec{F} = \sum_{i=0}^{i < N_p} \vec{F}_i \quad (5.8)$$

$$\frac{d \vec{L}_G}{dt} = \vec{\mathcal{M}}_G = \sum_{i=0}^{i < N_p} (\vec{x}_i - \vec{x}_G) \wedge \vec{F}_i \quad (5.9)$$

5.4.2 Évolution du centre de masse

Une fois les forces calculées, le mouvement du centre de masse s'obtient aisément en procédant comme pour une particule seule. En effet, l'équation du mouvement pour le centre de masse est la même que celle présentée au paragraphe 5.2.2. On utilise donc à nouveau l'intégration par la méthode de Verlet.

5.4.3 Rotation de particules solides

Afin de connaître l'évolution du solide, le mouvement du centre de masse ne suffit pas : il faut aussi résoudre l'équation pour le moment cinétique puis appliquer la rotation au solide. Il est important de s'assurer que le solide ne se déforme pas au cours du temps pour ne pas arriver à une situation où les particules auraient fortement changé de forme.

Équation pour la vitesse de rotation

On utilise le fait que le moment cinétique \vec{L} peut s'écrire $[J] \vec{\Omega}$ où $[J]$ est la matrice d'inertie de notre particule rugueuse et $\vec{\Omega}$ le vecteur rotation. Dans le cas des particules, la matrice d'inertie est particulièrement simple et peut s'écrire : $[J] = J \times \mathbf{1}$. En effet, prenons l'exemple d'un cube dont les arêtes sont disposées parallèlement à trois axes orthogonaux x , y et z et dont le centre de gravité est placé à l'origine du repère. Les termes diagonaux sont de la forme $J_{xx} = \int \rho(y^2 + z^2) d\tau$. Ils sont tous égaux puisque le cube est invariant par la permutation des axes x , y et z . De plus, les termes non diagonaux sont de la forme $J_{xy} = \int \rho xy d\tau$ et sont nuls car le cube est invariant par les symétries $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$ et $z \rightarrow -z$. Un raisonnement similaire donne le même résultat pour le tétraèdre.

L'équation (5.9) se simplifie beaucoup puisque $[J]$ ne dépend plus du temps et il n'est plus nécessaire d'inverser une matrice pour trouver $\vec{\Omega}$. L'évolution de $\vec{\Omega}$ s'obtient alors de la façon suivante :

$$\vec{\Omega}(t + dt) = \vec{\Omega}(t) + \frac{\vec{\mathcal{M}}_G}{J} dt$$

On peut ensuite calculer les vitesses des particules sphériques qui composent le solide rugueux en faisant $\vec{v}_i = \vec{v}_g + \vec{\Omega} \wedge (\vec{r}_i - \vec{r}_G)$.

Première méthode de calcul des nouvelles positions

Pour pouvoir calculer les forces au pas de temps suivant, il nous faut également intégrer la position de chacune des particules sphériques. Connaissant les vitesses, la méthode la plus directe pour obtenir les nouvelles positions est le schéma d'intégration d'Euler :

$$\vec{r}_i(t + dt) = \vec{r}_i(t) + dt \vec{v}_i(t).$$

Cependant, une telle intégration ne permet pas de conserver la forme du solide. En effet, en procédant de la sorte, les distances des particules sphériques au centre de masse augmentent progressivement ainsi que le montre le schéma figure 5.7.

Afin de corriger ce problème, une première idée peut être de ramener les particules à la bonne distance du centre de masse après chaque pas de temps, toutefois cette correction ne permet pas de conserver les angles et donc le solide n'est pas indéformable.

Matrice de rotation

Nous avons alors travaillé avec des matrices de rotation. Dans le référentiel du centre de masse, l'évolution de la particule est une rotation d'un angle $dt \|\vec{\Omega}\|$ autour

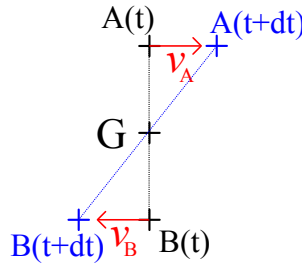


FIGURE 5.7 – Schéma illustrant l'augmentation des distances au centre de masse si on intègre les équations du mouvement par une méthode d'Euler : $\vec{r}_a(t + dt) = \vec{r}_a(t) + dt \vec{v}_a(t)$. Le schéma représente une rotation dans le référentiel du centre de masse dans le sens horaire d'une particule composée de deux points matériels A et B autour de leur centre de masse G . Le pas d'intégration dt a été choisi exagérément grand pour ce schéma afin que l'effet soit plus marqué. On constate sur le schéma que la longueur du segment $A(t + dt)B(t + dt)$ est plus grande que celle du segment $A(t)B(t)$.

du vecteur $\vec{u} = \frac{\vec{\Omega}}{\Omega}$. On pose $c = \cos(dt \|\vec{\Omega}\|)$ et $s = \sin(dt \|\vec{\Omega}\|)$. La matrice de rotation $[R(dt \vec{\Omega})]$ vaut :

$$[R(dt \vec{\Omega})] = \begin{bmatrix} u_x^2 + (1 - u_x^2)c & u_x u_y (1 - c) - u_z s & u_x u_z (1 - c) + u_y s \\ u_x u_y (1 - c) + u_z s & u_y^2 + (1 - u_y^2)c & u_y u_z (1 - c) - u_x s \\ u_x u_z (1 - c) - u_y s & u_y u_z (1 - c) + u_x s & u_z^2 + (1 - u_z^2)c \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

D'où $\vec{r}_i(t + dt) = \vec{r}_G(t + dt) + [R] \times (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_G(t))$. Toutefois, cela ne suffit pas tout à fait à garantir un solide indéformable. En effet, de petites erreurs numériques s'accumulent et finissent malgré tout par changer la forme de la particule.

Orthonormalisation

Afin de garantir une évolution indéformable pour le solide, nous avons implémenté une nouvelle correction : soit \mathcal{P} la matrice de passage qui permet de transformer la particule qui nous sert de modèle en la particule à l'état courant (dans le référentiel du centre de masse). Si le solide est indéformable, \mathcal{P} est simplement une matrice de rotation, c'est-à-dire que les vecteurs colonnes de \mathcal{P} sont orthogonaux les uns aux autres et normés. Les erreurs numériques font que \mathcal{P} n'est pas orthonormée, on essaie donc de trouver une matrice \mathcal{P}' orthonormée qui est le plus proche possible de \mathcal{P} (au sens $\|\mathcal{P} - \mathcal{P}'\|$ minimale). Ce problème est connu en mathématique, mais la résolution exacte fait intervenir de nombreuses étapes dont une diagonalisation. Le processus d'orthonormalisation de Gram-Schmidt consiste à construire une base orthonormée en dimension n partir d'une famille libre de n vecteurs $\{\vec{v}_i\}_{i \in [1; n]}$:

- on norme \vec{v}_1 ,
- on remplace \vec{v}_2 par $\vec{v}_2 - (\vec{v}_2 \cdot \vec{v}_1)\vec{v}_1$ puis on le norme, il est ainsi orthogonal à \vec{v}_1 ,
- on remplace \vec{v}_3 par $\vec{v}_3 - (\vec{v}_3 \cdot \vec{v}_1)\vec{v}_1 - (\vec{v}_3 \cdot \vec{v}_2)\vec{v}_2$ puis on le norme,
- ainsi de suite jusqu'à \vec{v}_n .

Cette méthode n'est ici pas satisfaisante puisque le premier vecteur de la base est inchangé, il induit donc un biais systématique. Nous avons donc employé une autre méthode.

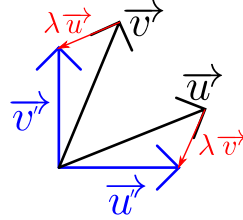


FIGURE 5.8 – Méthode permettant de rendre orthogonaux deux vecteurs de façon symétrique.

Soit \vec{u} et \vec{v} deux vecteurs non colinéaires que l'on veut rendre orthogonaux, mais de façon « symétrique » (figure 5.8). La première étape est de les normer : $\vec{u} \leftarrow \frac{\vec{u}}{\|\vec{u}\|}$, puis on cherche λ tel que :

$$(\vec{u} + \lambda\vec{v}) \cdot (\vec{v} + \lambda\vec{u}) = 0$$

On pose $\vec{u} \cdot \vec{v} = \epsilon$ ce qui conduit à l'équation du second degré :

$$\epsilon + 2\lambda + \lambda^2\epsilon = 0$$

Cette équation admet deux solutions. Nous cherchons une solution perturbative autour des vecteurs initiaux et la solution retenue est donc celle qui minimise $|\lambda|$:

$$\lambda = \frac{-1 + \sqrt{1 - \epsilon^2}}{\epsilon} \text{ si } \epsilon \neq 0 ; \lambda = 0 \text{ si } \epsilon = 0$$

On en déduit le développement limité suivant :

$$\lambda = -\frac{1}{2}\epsilon - \frac{1}{8}\epsilon^3 + \mathcal{O}(\epsilon^5) \quad (5.11)$$

En effet, ϵ étant faible, le développement limité est une très bonne approximation et permet de plus d'éviter le cas $\epsilon = 0$ qui peut poser problème numériquement. La figure 5.8 illustre cette méthode. Il suffit ensuite de normer les deux vecteurs. Ainsi on rend une base orthonormale sans induire de biais comme le ferait la méthode de Gram-Schmidt.

Toutefois, à trois dimensions, cette méthode n'est pas exacte. En effet, soit une base $(\vec{u}, \vec{v}, \vec{w})$, si la méthode précédente est appliquée à \vec{u} et \vec{v} , puis à \vec{v} et \vec{w} et enfin à \vec{w} et \vec{u} , alors les deux premiers vecteurs ne sont plus orthonormés. Toutefois, si l'on itère cette méthode, les vecteurs convergent vers une base orthonormée. En effet, les vecteurs de la matrice de passage que nous considérons sont presque orthogonaux. Nous allons montrer avec un développement limité à l'ordre 1 que cette méthode converge après quelques itérations. Soit une base de départ $(\vec{u}_0, \vec{v}_0, \vec{w}_0)$, on pose les notations suivantes :

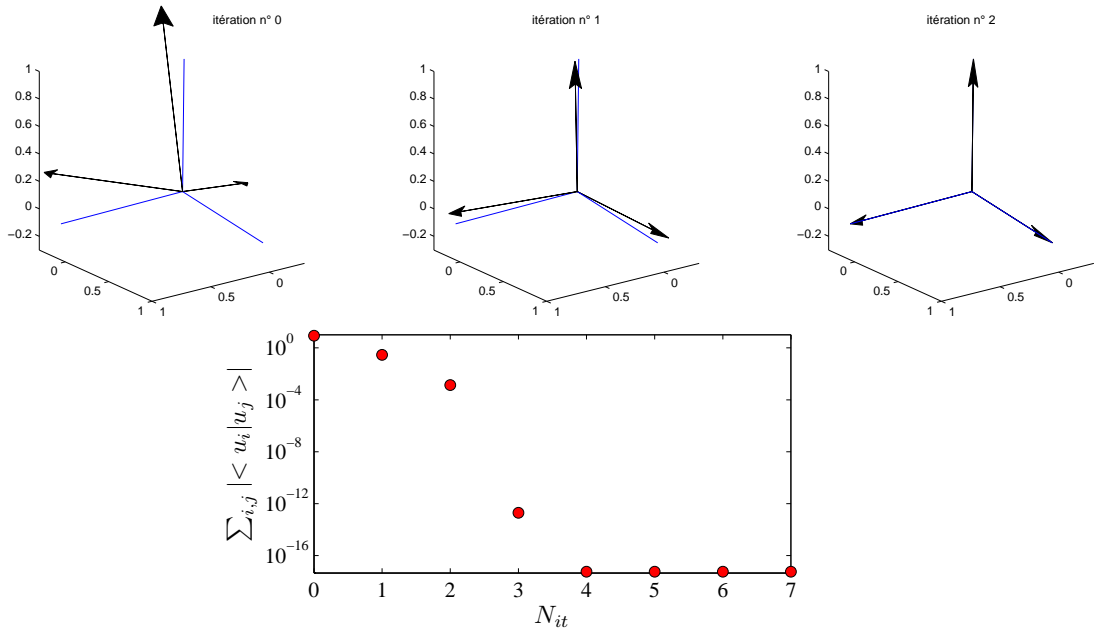


FIGURE 5.9 – Méthode itérative permettant d'orthonormer une base. L'itération n°0 correspond à la base de départ. Les trois premières figures montrent la base obtenue au bout de 0, 1 et 2 itérations (les flèches noires) et la base d'arrivée (les traits bleus). Au bout de deux itérations, on ne distingue plus la différence entre les deux bases. Afin de mieux quantifier l'erreur, la figure suivante représente la somme des valeurs absolues des produits scalaires des trois couples de vecteurs en fonction du nombre d'itérations. Cette somme vaut 0 si et seulement si les trois vecteurs sont orthogonaux. On constate que la méthode converge très rapidement alors que l'état de départ est très éloigné d'une base orthonormée. Au bout de 4 itérations, il n'y a plus d'amélioration car la précision numérique est atteinte (un réel double précision étant codé sur 64 bits dont 11 pour l'exposant et 1 pour le signe, ce qui donne environ 16 chiffres significatifs).

$$(0) \begin{cases} \vec{u}_0 \cdot \vec{v}_0 = \epsilon_0 \\ \vec{u}_0 \cdot \vec{w}_0 = \epsilon_1 \\ \vec{w}_0 \cdot \vec{v}_0 = \epsilon_2 \end{cases} \quad (5.12)$$

Et on note ϵ le maximum de ϵ_0 , ϵ_1 et ϵ_2 . La première étape est :

$$(1) \begin{cases} \vec{u}_1 = \vec{u}_0 + a_0 \vec{v}_0 \\ \vec{v}_1 = \vec{v}_0 + a_0 \vec{u}_0 \\ \vec{w}_1 = \vec{w}_0 \end{cases} \quad (5.13)$$

où $a_0 = -\frac{1}{2}\epsilon_0 + \mathcal{O}(\epsilon^3)$. On applique ensuite la méthode au deuxième couple de vecteur :

$$(2) \begin{cases} \vec{u}_2 = \vec{u}_1 + a_1 \vec{w}_1 = \vec{u}_0 + a_1 \vec{w}_0 + a_0 \vec{v}_0 \\ \vec{v}_2 = \vec{v}_1 = \vec{v}_0 + a_0 \vec{u}_0 \\ \vec{w}_2 = \vec{w}_1 + a_2 \vec{u}_2 = \vec{w}_0 + a_1 \vec{u}_0 + \mathcal{O}(\epsilon^2) \end{cases} \quad (5.14)$$

où $a_1 = -\frac{1}{2}\epsilon_1 + \mathcal{O}(\epsilon^2)$.

$$(3) \begin{cases} \vec{u}_3 = \vec{u}_2 & = \vec{u}_0 + a_1 \vec{w}_0 + a_0 \vec{v}_0 \\ \vec{v}_3 = \vec{v}_2 + a_2 \vec{w}_2 & = \vec{v}_0 + a_0 \vec{u}_0 + a_2 \vec{w}_0 + \mathcal{O}(\epsilon^2) \\ \vec{w}_3 = \vec{w}_2 + a_2 \vec{v}_2 & = \vec{w}_0 + a_1 \vec{u}_0 + a_2 \vec{v}_0 + \mathcal{O}(\epsilon^2) \end{cases} \quad (5.15)$$

où $a_2 = -\frac{1}{2}\epsilon_2 + \mathcal{O}(\epsilon^2)$

Après avoir appliqué la méthode précédente aux trois couples de vecteurs, le produit scalaire entre \vec{u}_3 et \vec{v}_3 vaut :

$$\vec{u}_3 \cdot \vec{v}_3 = (\vec{u}_1 + a_1 \vec{w}_0) \cdot (\vec{v}_1 + a_2 \vec{w}_2) \quad (5.16)$$

$$= \mathcal{O}(\epsilon^2) \quad (5.17)$$

Et de même pour les autres produits scalaires. En une itération, on passe donc d'une base non orthogonale à ϵ près à une base non orthogonale à ϵ^2 près. La méthode converge donc rapidement. De plus, la solution obtenue est perturbative autour des vecteurs de départ. Numériquement, nous avons employé le développement limité à l'ordre suivant (équation (5.11)). Les vecteurs sont ensuite normés et la méthode est appliquée plusieurs fois afin de converger. La figure 5.9 montre sur un exemple que la méthode converge rapidement même lorsque l'on part d'une base quelconque.

Bilan

Le schéma d'intégration ainsi que l'initialisation présentés au paragraphe 5.2.1 sont maintenant modifiés pour prendre en compte ces corrections.

Schéma d'intégration :

1. On calcule pour chaque sphère i la résultante \vec{F}_i des forces appliquées sur la particule.
2. Pour chaque particule :
 - on intègre le mouvement du centre de masse,
 - on intègre le théorème du moment cinétique,
 - on calcule la matrice de passage \mathcal{P} ,
 - on orthonormalise \mathcal{P} pour obtenir \mathcal{P}' ,
 - on effectue la rotation \mathcal{P}' sur la particule modèle pour obtenir les nouvelles positions des sphères.
3. On remplace les anciennes valeurs de positions par les nouvelles calculées à l'étape 2, on incrémente le temps écoulé de dt , puis on revient à l'étape 1.

Pour l'initialisation :

1. On tire une position aléatoire pour le centre de masse d'une particule.
2. On fait une rotation aléatoire de la particule modèle.
3. On vérifie que la particule ne touche pas une particule déjà placée, c'est-à-dire pour chaque sphère de la particule, on vérifie qu'il n'y a pas de contact avec une sphère d'une particule déjà placée.

4. S'il n'y a pas de contact, on considère que la particule est placée, sinon on revient à la première étape.
5. On initialise sa vitesse et sa vitesse de rotation à $\vec{0}$.
6. On passe à la particule suivante.

En procédant ainsi, les particules ne peuvent pas se déformer puisqu'elles sont toujours obtenues en faisant une rotation de la particule modèle. Nous avons vérifié de plus que cette méthode n'induit pas de biais important dans la simulation. Pour cela, nous avons calculé l'évolution d'une particule en l'absence de fluide avec une vitesse de translation et une vitesse de rotation initiales non nulles. Les énergies de rotation et de translation de la particule sont bien conservées au cours du temps. Les résultats présentés dans la section suivante ont tous été obtenus en considérant des particules constituées de sphères réparties sur les sommets d'un cube. Nous avons effectué quelques simulations avec les tétraèdres afin de vérifier que les résultats ne variaient pas de façon notable.

5.5 Résultats

Les conditions aux limites sont périodiques selon x et z , le choix de L et W n'est donc pas primordial. Il convient de les fixer suffisamment grands pour éviter des effets de bord, mais assez petits pour limiter le volume du système et donc le temps de calcul. Dans la plupart des simulations, nous avons fait le choix $L = W = 75d$ où d est la taille d'une particule cubique, c'est-à-dire deux fois le diamètre d'une sphère.

La hauteur de confinement H est un des paramètres importants que nous avons fait varier de $3d$ à $15d$.

Le nombre de particules N est adapté en fonction de la hauteur H du système afin de travailler à concentration fixée et varie de 1000 à 20000 (donc huit fois plus de sphères puisque chaque particule est constituée de huit sphères disposées selon un cube).

Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est aussi un des paramètres importants que nous avons fait varier entre 10^{-4} et 1 s^{-1} . La plupart des simulations sont arrêtées lorsque la déformation γ atteint 120 puisqu'un état stationnaire est atteint. De telles simulations prennent entre plusieurs heures et plusieurs jours de temps de calcul sur un ordinateur de bureau. On peut observer sur la figure 5.10 quelques images au cours d'une simulation. Les premières étapes de la structuration sont similaires à celles présentées sur la figure 5.4 avec des particules lisses. Toutefois, dans le cas des particules rugueuses, les rouleaux restent présents à l'état final. La déformation présentée sur la figure 5.10 avec les particules rugueuses n'est que de 120 à comparer avec 400 pour les particules lisses figure 5.4, mais les rouleaux sont stables une fois formés et ce quelle que soit la déformation dans le cas des particules rugueuses.

5.5.1 Paramètres adimensionnés

Dans les simulations que nous avons réalisées, les paramètres physiques que nous avons fait varier sont adimensionnés. En effet, la valeur exacte de la hauteur de confinement n'est pas pertinente puisque l'on obtient exactement la même simulation en dou-

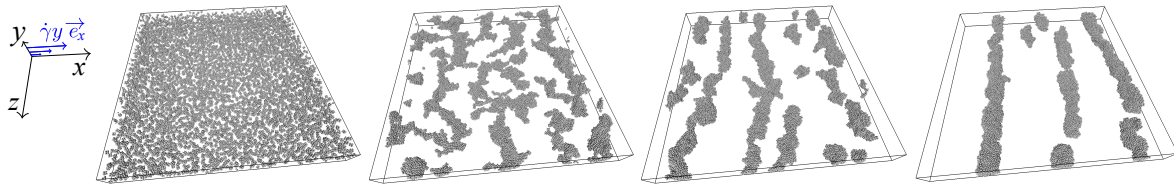


FIGURE 5.10 – Exemple d’images vues du dessus au cours d’une simulation avec des particules rugueuses, les déformations atteintes sont (de gauche à droite : $\dot{\gamma} = 0$; 12 ; 24 et 120. La première image présente l’état initial obtenu en positionnant les particules de façon aléatoire, puis rapidement les particules se regroupent. On voit ensuite de longues structures perpendiculaires à l’écoulement se former. Sur des temps longs, elles gardent leur forme et roulent entre les deux parois. L’état final obtenu est à comparer avec la dernière image de la figure 5.4 : les rouleaux restent alignés perpendiculairement à l’écoulement. Les paramètres de la simulation sont : $N = 6500$, $H = 7.5d$, $\dot{\gamma} = 0.08 \text{ s}^{-1}$.

blant toutes les dimensions. Le paramètre intéressant n’est donc pas H , mais $\underline{H} = H/d$. Toutes les longueurs sont donc adimensionnées par la taille d’une particule.

De même, il faut prendre en compte les rapports entre les forces et non pas les forces elles-mêmes. Dans les résultats, le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sera donc remplacé par $\underline{\dot{\gamma}} = \frac{\mu d \dot{\gamma}}{F_0}$ où μ apparaît dans la force de friction visqueuse (équation (5.4) page 73) et F_0 dans la force entre les particules (équation (5.3) page 72).

Un autre paramètre important adimensionné est la fraction volumique de particules φ . Toutefois, les particules étant composées de sphères collées, il est délicat de définir le volume occupé par une particule. La grandeur $\underline{\varphi} = \varphi/\varphi_{max}$ nous a donc semblé plus pertinente (où φ_{max} est la fraction volumique dans l’état le plus compact). De plus, cette grandeur est plus facile à définir puisque $\varphi/\varphi_{max} = C/C_{max}$ où $C = \frac{N}{LHW}$ est la concentration en particules.

Nous avons mesuré C_{max} en réalisant une simulation avec de nombreuses particules sans cisaillement et en augmentant la portée de l’interaction. Compte tenu de l’attraction, les particules ont formé un agrégat dense dont nous avons mesuré la concentration $C_{max} = 0,88/d^3$.

5.5.2 Résultats qualitatifs

La figure 5.11 présente des simulations numériques à l’état stationnaire. Les paramètres de ces simulations sont résumés dans le tableau 5.1. Les simulations présentées sur la première ligne présentent toutes un état final structuré alors que celles de la deuxième ligne sont dans un état désordonné. Les simulations (1) et (2) ont été réalisées au même gap \underline{H} mais à des taux de cisaillement différents : les structures n’apparaissent que sur la simulation au taux de cisaillement le plus faible. Les simulations (3) et (4) présentent le même phénomène, mais pour un gap \underline{H} différent de celui de (1) et de (2). Les simulations (5) et (6) ont été obtenues avec approximativement le même taux $\underline{\dot{\gamma}}$, mais avec des confinements différents : la situation la plus confinée conduit à un état structuré alors que la moins confinée conduit à un état désordonné. La simulation (7) présente un résultat de simulation bien structuré pour un gap $\underline{H} = 6$, ce qui correspond approximativement au milieu de la gamme explorée. La simulation (8) est un exemple

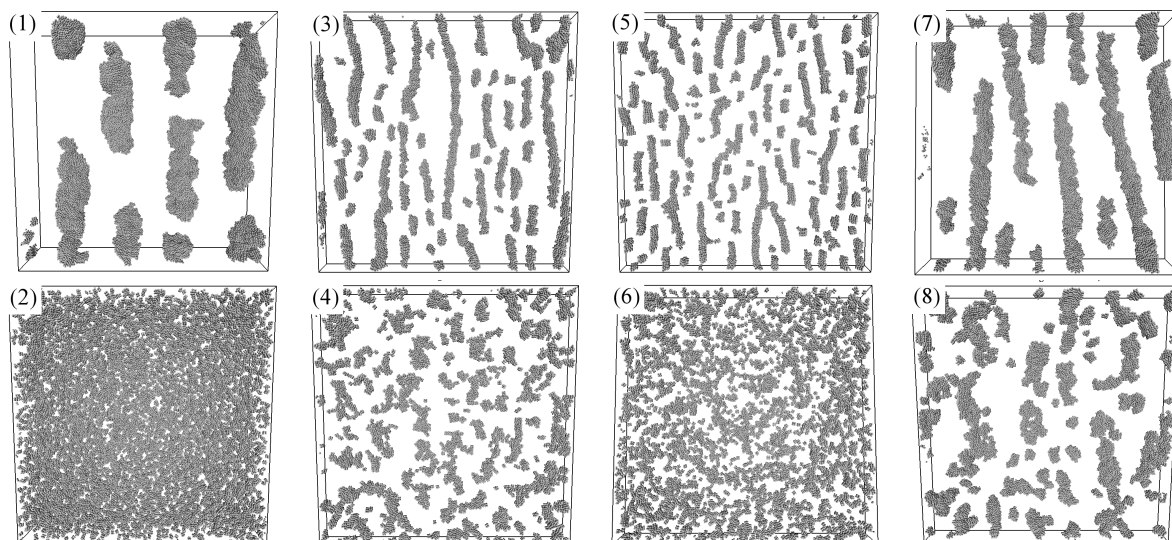


FIGURE 5.11 – Les simulations présentées sur la première ligne présentent toutes un état final structuré contrairement à celles sur la deuxième ligne. Les simulations (1) et (2) ont le même gap \underline{H} mais des taux de cisaillement différents : les structures n'apparaissent que pour le taux de cisaillement le plus faible. Les simulations (3) et (4) présentent le même phénomène, mais pour un gap \underline{H} différent de celui de (1) et de (2). Les simulations (5) et (6) ont été obtenues avec approximativement le même taux $\underline{\dot{\gamma}}$, mais avec des confinements différents : le phénomène de structuration n'apparaît que pour la simulation la plus confinée. La simulation (7) présente un résultat de simulation bien structuré pour un gap $\underline{H} = 6$, soit le milieu de la gamme explorée. La simulation (8) est un cas où il est délicat de discriminer s'il y a des structures ou non.

où il est délicat de discriminer s'il y a des structures ou non.

Il y a donc un taux de cisaillement critique $\underline{\dot{\gamma}_c}$ au-delà duquel le phénomène de structuration n'apparaît pas. L'exemple des simulations (5) et (6) nous montre clairement que ce seuil dépend de la hauteur de confinement. En effet, ces deux simulations ont été réalisées à même concentration et même taux de cisaillement, mais pour des hauteurs de confinement différentes et les structures apparaissent dans le cas où $\underline{H} = 2, 5$ est le plus faible mais pas dans celui pour lequel $\underline{H} = 4, 5$.

Enfin, les rouleaux présentés sur la première ligne de la figure 5.11 apparaissent d'autant plus larges et espacés que la hauteur de confinement \underline{H} est importante, comme nous le verrons de façon quantitative au prochain paragraphe.

5.5.3 Géométrie des structures

De la même façon que dans les expériences, nous avons étudié la géométrie des structures formées, c'est-à-dire la taille a des rouleaux formés et leur périodicité spatiale λ que nous appellerons « longueur d'onde ».

| n° | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) |
|----------------------------|---------------------|-------|---------------------|------|------|------|---------------------|-------|
| \underline{H} | 10 | 10 | 3 | 3 | 2,5 | 4,5 | 6 | 4,5 |
| $\underline{\dot{\gamma}}$ | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | 0,35 | $9,0 \cdot 10^{-2}$ | 0,25 | 0,26 | 0,24 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 0,12 |
| \underline{N} | 10000 | 10000 | 3000 | 3000 | 2500 | 4500 | 6000 | 4500 |
| $\underline{\varphi}$ | 20% | 20% | 20% | 20% | 20% | 20% | 20% | 20% |
| | oui | non | oui | non | oui | non | oui | « ? » |

TABLE 5.1 – Paramètres adimensionnés des simulations présentées sur la figure 5.11. Ces huit simulations ont été réalisées avec $W = L = 150$. La dernière ligne indique la présence de structures ou non. Dans le dernier cas, il est délicat de savoir si les structures sont présentes ou pas.

Méthode de mesure

Afin de mesurer la taille et la longueur d'onde des structures formées, nous avons adopté une approche similaire à celles des expériences :

- on crée un tableau *Image* de taille $W \times L$,
- on initialise le tableau *Image* à 0,
- pour chaque sphère j , de position x_j et z_j , on assigne $Image[E(x_j)][E(z_j)]$ à 1

Ainsi *Image* représente une image vue du dessus avec des particules complètement opaques. Pour mesurer la taille des rouleaux et la longueur d'onde, il suffit de dénombrer pour chaque colonne du tableau le nombre n_1 de 1 consécutifs ainsi que le nombre n_0 de 0 consécutifs. Ces grandeurs sont ensuite moyennées sur toutes les colonnes et sur plusieurs images. La taille et la longueur d'onde des structures mesurées sont $a = \langle n_1 \rangle$ et $\lambda = \langle n_0 \rangle + \langle n_1 \rangle$. Ce traitement de données suppose que les structures sont déjà formées et suffisamment régulières. Il n'a donc été appliqué que dans les cas où nous avons observé que les structures étaient bien formées.

Taille des structures

Nous avons mesuré la taille des structures pour plusieurs fractions volumiques. Les résultats sont présentés sur la figure 5.12.

On constate ainsi que la taille des rouleaux a est proportionnelle à la hauteur de confinement \underline{H} mais avec un coefficient légèrement inférieur à 1. Ce résultat peut s'interpréter en considérant que les rouleaux ont une forme incluse dans un cylindre de diamètre \underline{H} puisqu'ils sont en rotation solide entre les deux plans. Toutefois, cette forme n'est pas forcément parfaitement régulière et la taille mesurée est donc toujours inférieure à \underline{H} . Lorsque la concentration augmente, les rouleaux sont de plus en plus réguliers et leur taille se rapproche donc plus en plus de \underline{H} ce qui se traduit par un facteur de proportionnalité entre a et \underline{H} qui se rapproche de 1.

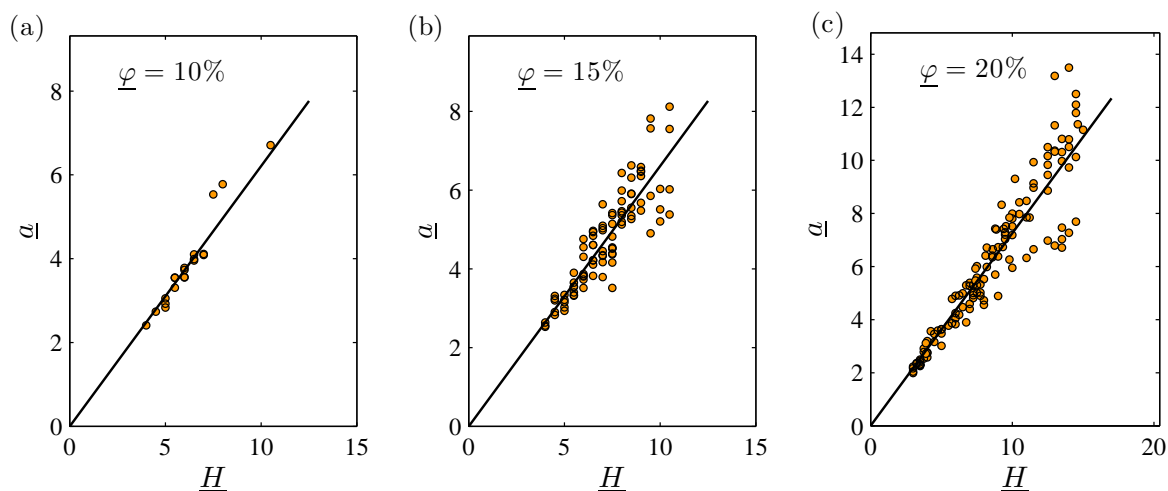


FIGURE 5.12 – Taille des rouleaux a en fonction de la hauteur de confinement H pour trois fractions volumiques φ : (a) 10, (b) 15, et (c) 20%. Les droites sont des ajustements linéaires de pente (a) 0,62 ; (b) 0,66 ; (c) 0,73.

Longueur d'onde

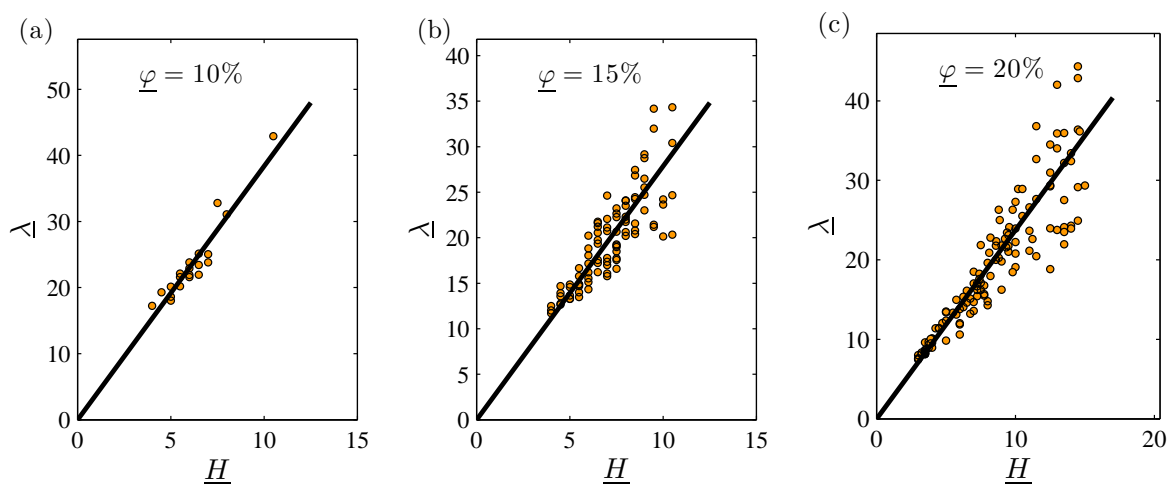


FIGURE 5.13 – Longueur d'onde λ en fonction de la hauteur de confinement H pour trois fractions volumiques φ : (a) 10, (b) 15, et (c) 20%. Les droites sont des ajustements linéaires de pente (a) 3,8 ; (b) 2,8 ; (c) 2,4.

Les mesures de longueurs d'onde en fonction de la hauteur de confinement sont présentées sur la figure 5.13. Les mesures sont d'autant plus dispersées que la hauteur H est importante et peuvent être approximées par un ajustement linéaire dont la pente dépend de la fraction volumique φ . Les mesures de λ les plus élevées doivent être considérées avec réserve puisque leur taille commence à être comparable aux dimensions L et W : des effets de bord peuvent donc apparaître.

Influence de la concentration sur la géométrie

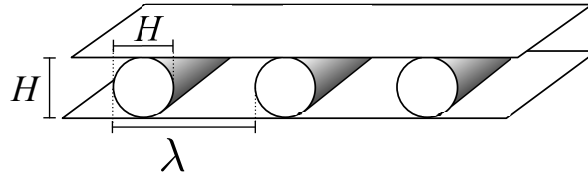


FIGURE 5.14 – Schéma représentant la forme approximative des rouleaux : des cylindres de diamètre H repartis régulièrement avec une périodicité λ . Ainsi, la conservation du volume des particules implique que $\lambda H \varphi_i = \pi(H^2/4)\varphi_r$ où φ_i est la fraction volumique à l'état initial lorsque les particules sont réparties de façon homogène et φ_c est la fraction volumique des particules dans les structures.

Contrairement aux résultats des expériences présentées au paragraphe 4.3.1 page 55, le coefficient de proportionnalité entre λ et H dépend fortement de la concentration. Des images à différentes concentrations sont présentées sur la figure 5.15. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les structures formées dans les simulations sont très compactes, contrairement à celles des expériences. En effet, les particules cubiques ont une forme plus simple que les particules de noir de carbone ce qui ne leur permet pas de former des réseaux peu compacts mais solides. Ainsi, si l'on augmente la concentration initiale φ_i et que la concentration φ_r dans les rouleaux ne varie pas de façon importante, alors la longueur d'onde doit diminuer. Le nombre de particules se conservant, on a les relations suivantes : $\varphi_i \times V_i = \varphi_r \times V_r$ où V_r est le volume d'un rouleau et V_i est le volume d'un rouleau plus le volume entre deux rouleaux (voir schéma figure 5.14). En considérant une forme cylindrique de diamètre H pour un rouleau, le rapport $\frac{V_r}{V_i}$ vaut $\frac{\pi H^2}{4H\lambda}$. Ce modèle simple prédit une dépendance linéaire de λ avec H avec un coefficient inversement proportionnel à la concentration initiale :

$$\lambda = \frac{\pi \varphi_c}{4 \varphi_i} H \quad (5.18)$$

Toutefois, nous avons vu que la taille des structures n'est pas exactement le gap : le paramètre $\nu = \frac{\lambda}{H}$ dépend de la concentration et est plus petit que 1. Si on prend en compte cette correction dans la formule précédente et que l'on suppose que les rouleaux sont dans un état compact ($\varphi_c = 1$) on obtient :

$$\lambda = \frac{\pi \nu^2}{4 \varphi_i} H \quad (5.19)$$

Le tableau 5.2 présente la comparaison entre les valeurs obtenues par cette formule pour le rapport $\frac{\lambda}{H}$ et celles obtenues par la mesure directe. L'écart entre ces deux valeurs peut s'expliquer par le fait que les valeurs obtenues par le calcul dépendent fortement du coefficient ν . De plus, les rouleaux sont de petites tailles et supposer qu'ils ont une forme cylindrique de taille νH et une concentration homogène $\varphi_c = 1$ est probablement une approximation un peu trop brutale. Enfin, nous n'avons pas pris en compte le fait

| $\underline{\varphi}$ | 10% | 15% | 20% |
|---|------|------|------|
| $\nu = \frac{a}{H}$ | 0,62 | 0,66 | 0,73 |
| $\kappa = \frac{\lambda}{H}$ | 3,8 | 2,8 | 2,4 |
| $\frac{\pi}{4} \frac{\nu^2}{\underline{\varphi}}$ | 3,0 | 2,3 | 2,1 |

TABLE 5.2 – Comparaison entre le rapport $\kappa = \frac{\lambda}{H}$ obtenu expérimentalement et celui obtenu par la formule (5.19). Le rapport calculé est toujours plus petit que celui mesuré.

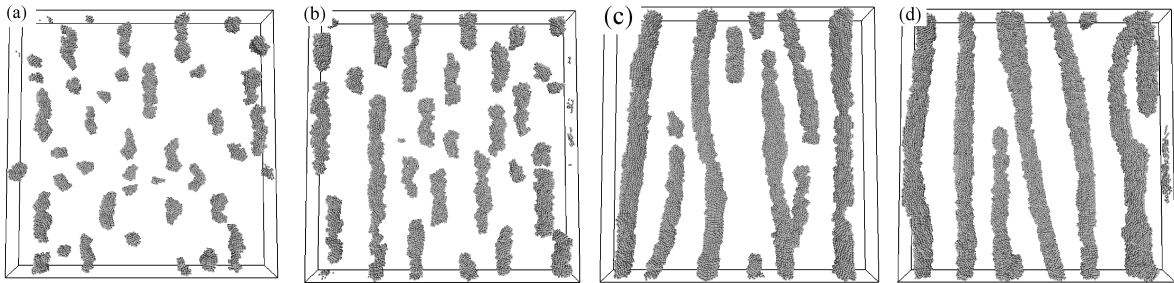


FIGURE 5.15 – Résultats de simulations numériques à différentes concentrations : (a) $\underline{\varphi} = 10\%$; (b) $\underline{\varphi} = 18\%$; (c) $\underline{\varphi} = 28\%$ et (d) $\underline{\varphi} = 35\%$.

que les structures n'occupent pas toujours toute la largeur de la cellule (selon z). Ce raisonnement permet toutefois de comprendre qualitativement la dépendance de $\underline{\lambda}$ en fonction de H et de $\underline{\varphi}_i$. La différence avec les expériences vient du fait que les rouleaux dans les simulations sont déjà dans un état compact, contrairement au gel de noir de carbone en particulier, où la structure du gel est extrêmement poreuse.

5.5.4 Diagramme de phase

Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est un paramètre de contrôle important pour le phénomène de structuration. En effet, si la force visqueuse est suffisamment forte par rapport à l'attraction pour séparer deux particules au contact, alors les structures ne peuvent pas se former. Il existe donc un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ au-delà duquel les structures ne se forment pas. Nous avons observé dans les simulations numériques que $\dot{\gamma}_c$ dépend de la hauteur de confinement H (voir paragraphe 5.5.2 page 86).

Pour chaque triplet de paramètres $(\dot{\gamma}, H, \underline{\varphi}_c)$ employés dans les simulations, nous avons contrôlé la présence ou non de structures. Les simulations ont été classées en trois catégories :

1. Les particules forment des structures régulières et stables.
2. Aucune structure n'est présente dans la simulation.
3. Il est difficile de discriminer entre les deux cas précédents.

Les données pour $\varphi = 20\%$ sont présentées sur la figure 5.16. Pour des taux de cisaillement élevés, les particules ne forment jamais de structures alors que pour des taux de cisaillement plus faibles, les particules se structurent en rouleaux. La transition entre ces deux cas est assez nette et permet de définir effectivement un taux de cisaillement critique.

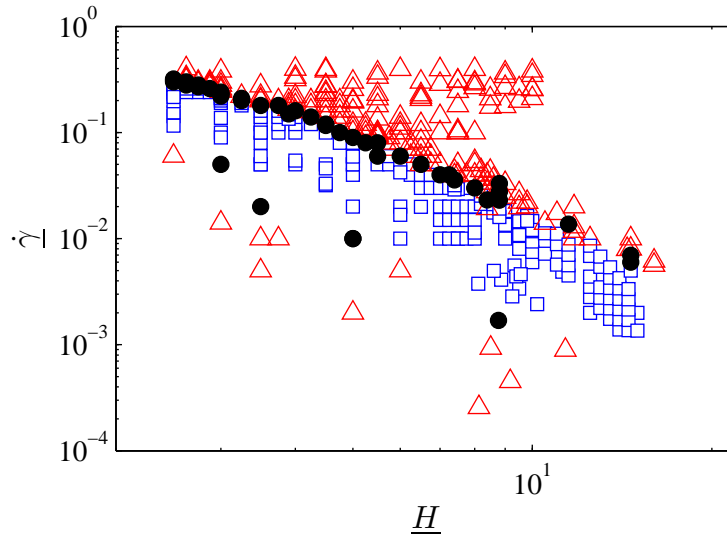


FIGURE 5.16 – Diagramme présentant pour chaque taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et chaque gap H les résultats des différentes simulations pour une fraction volumique $\varphi = 20\%$. Les symboles (\square) correspondent aux simulations dans lesquels des structures bien ordonnées se forment, (\triangle) à celles où les particules ne s'organisent pas en rouleaux et (\bullet) correspond aux simulations pour lesquelles il est délicat de discriminer entre les deux cas précédents. Chaque point a nécessité un temps de calcul compris entre quelques heures (pour les taux de cisaillement les plus élevés et les hauteurs les plus faibles) et plus d'une semaine (pour $\dot{\gamma}$ faible et H élevé).

On peut observer sur la figure que pour les taux de cisaillement très faibles, les rouleaux ne se forment pas non plus. En effet, pour les taux de cisaillement trop faibles, les agglomérats de particules glissent en bloc entre les deux parois. Ce phénomène est aussi observé dans les expériences, mais nous ne l'avons pas étudié en détail. La rugosité des surfaces devient sans doute importante pour de tels taux de cisaillement.

Une mesure de $\dot{\gamma}_c$ en fonction de H pour différentes fractions volumiques φ peut-être effectuée en faisant la moyenne entre le taux de cisaillement le plus élevé auquel apparaît la structuration et le taux de cisaillement le plus faible pour lequel on n'observe aucune structuration. Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur la figure 5.17.

Les données sont bien décrites par un ajustement par une loi de puissance : $\dot{\gamma}_c = \alpha H^\beta$ avec un exposant $\beta = -2.4$ bien que H ne varie que sur une décade. Ni l'exposant β , ni le préfacteur α ne dépendent de φ de même que dans les expériences sur le noir de carbone. Pour les hauteurs les plus faibles, le taux de cisaillement critique mesuré s'écarte de cette courbe. Les hauteurs correspondantes sont de l'ordre de trois tailles de particule et des effets de gêne stérique importants peuvent apparaître.

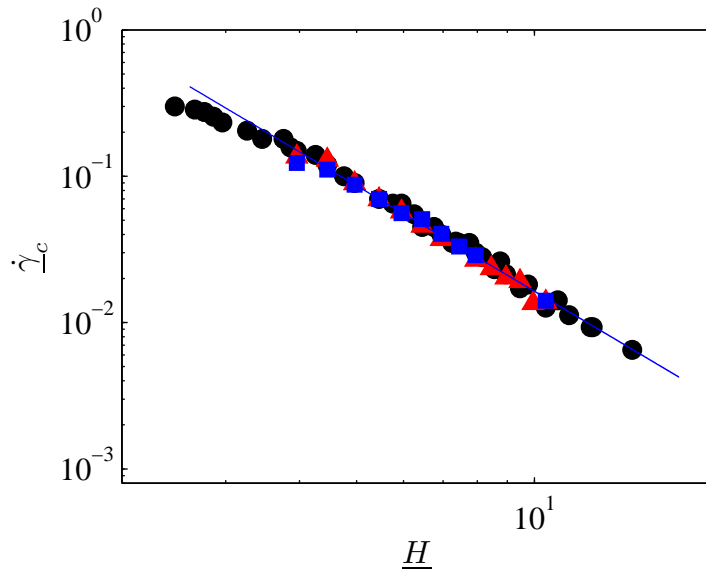


FIGURE 5.17 – Taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ en fonction de la hauteur H pour différentes fractions volumiques φ : 10% (■), 15% (▲), 20% (●). La ligne bleue est un ajustement des données obtenues pour $H > 3.2$ par une loi de puissance $\dot{\gamma} = \alpha H^\beta$ avec un exposant $\beta = -2.4$ et un préfacteur $\alpha = 4.1$.

5.6 Bilan des simulations

Les simulations présentées dans cette partie ont permis de reproduire le phénomène observé expérimentalement. Nous avons ainsi observé que les conditions nécessaires à la structuration sont :

- des particules attractives,
- un système confiné,
- un cisaillement suffisamment faible, et ce d'autant plus que l'on est peu confiné,
- des particules rugueuses pour stabiliser les rouleaux.

Le diagramme de phase a été observé dans un premier temps à l'aide des simulations numériques. Cela nous a incité à faire la mesure expérimentalement (paragraphe 4.3.3 page 59).

Plusieurs phénomènes physiques ne sont pas décrits par ce modèle simple. Par exemple les interactions hydrodynamiques entre les rouleaux successifs ne sont pas prises en compte et elles pourraient conduire à une sélection de la longueur d'onde indépendamment de la concentration (ce qui est observé dans les gels de noir de carbone). De même des particules cubiques ou tétraédriques ne nous donnent pas une structure de gel stable à des basses fractions volumiques contrairement à ce que nous observons expérimentalement dans le noir de carbone.

Une première amélioration envisagée consiste à prendre en compte l'action des particules sur le fluide, ce qui va modifier l'écoulement (Annexe A page 163). Pour cela, la méthode est d'intégrer aussi les équations du fluide (équations moyennées sur une taille supérieure à la taille d'une particule) en prenant en compte l'influence des particules sous la forme d'une force volumique appliquée sur le fluide. Ainsi, le mouvement

des particules influe sur l'écoulement du fluide en respectant le principe des actions réciproques.

5.7 Comparaison des résultats obtenus dans les expériences et dans les simulations

Les simulations numériques conduisent à des résultats qualitativement similaires à ceux des expériences. Nous avons par exemple déjà expliqué pourquoi dans les simulations la taille des structures est légèrement plus petite que le gap contrairement aux expériences. Une autre différence concerne l'évolution de la longueur d'onde avec la concentration. Dans les expériences, la longueur d'onde ne dépend pas significativement de la concentration. À l'inverse, dans les simulations, la longueur d'onde diminue lorsque la concentration augmente. Ceci peut s'expliquer tout d'abord par le fait que les structures formées dans le cas des simulations sont denses et ne peuvent donc pas se compacter contrairement aux rouleaux des expériences. Cet argument permet d'expliquer que les comportements observés dans les expériences et dans les simulations soient différents : toutefois, cela n'explique pas pourquoi une longueur d'onde est sélectionnée indépendamment de la concentration dans le cas des expériences. Il est possible que des interactions hydrodynamiques soient à l'origine de ce phénomène d'une façon similaire à celles proposés par Petit et Noetinger [1988]; Wunenburger *et al.* [2002]; Klotsa *et al.* [2007]. Les simulations présentées ici ne prennent pas du tout en compte l'écoulement induit par le mouvement des structures. Expérimentalement, on peut imaginer que le mouvement de rotation des structures engendre des recirculations dans le solvant qui pourraient être à l'origine d'une longueur d'onde bien définie. Ce point reste à être étudié.

Une autre différence concerne le taux de cisaillement critique. À la fois dans les simulations et dans les expériences, le taux de cisaillement critique dépend de l'entrefer selon une loi de puissance. Toutefois les exposants trouvés ne sont pas les mêmes dans le cas des gels de noir de carbone (1,4), des suspensions de billes de verre (1,1) et dans les simulations numériques (2,4). Une fois encore, cette différence est probablement liée à la structure des rouleaux formés. En effet, le taux de cisaillement critique est fortement lié à la structure des agglomérats puisqu'il résulte d'une compétition entre la cohésion (qui dépend de la structure) qui tend à maintenir les particules en contact et le taux de cisaillement qui tend à les séparer (voir paragraphe 4.3.3 page 61).

Enfin, d'un point de vue dynamique, les rouleaux obtenus dans les simulations restent stables à partir du moment où ils sont formés, contrairement à ce qui est observé dans les expériences. Une différence majeure entre les expériences et les simulations est que les particules ont la même densité que le fluide. Dans le cas du noir de carbone, le mécanisme de déstabilisation des rouleaux n'est pas très bien compris. En revanche, pour les suspensions de billes de verre, le mécanisme qui conduit à la déstabilisation des rouleaux semble être la différence de densité entre les billes de verre et l'huile. Ce point pourrait être testé dans les simulations numériques en prenant en compte la gravité.

Ainsi, bien que les résultats quantitatifs soient différents, les simulations numériques nous ont permis de comprendre quelles étaient les conditions qui permettent d'obtenir des rouleaux sous cisaillement pour des suspensions colloïdales. Il reste toutefois

plusieurs points à explorer. Tout d’abord, à bas taux de cisaillement, les structures ne se forment pas et le gel reste solide et glisse aux parois. Nous n’avons pas étudié en détail ce phénomène qui semble conduire à un autre taux de cisaillement critique qui dépendrait lui aussi du gap. En particulier, la compétition a peut être plutôt lieu entre les forces de frottement avec les parois et celles qui permettent de déformer le gel pour lui faire adopter la forme d’un cylindre.

Deuxième partie

VÉLOCIMÉTRIE ULTRASONORE DANS DES GELS DE NOIR DE CARBONE

Chapitre 6

Transition solide-fluide sous cisaillement : état de l'art et méthodes

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 6.1 | Transition de fluidification | 100 |
| 6.2 | Principe de la technique USV | 102 |
| 6.2.1 | Imagerie ultrasonore | 102 |
| 6.2.2 | Montage expérimental | 103 |
| 6.2.3 | Rugosité des parois | 104 |
| 6.2.4 | Application aux mesures de vitesses | 104 |
| 6.2.5 | Élimination des échos fixes | 106 |
| 6.2.6 | Adaptation automatique de la fréquence des tirs | 107 |
| 6.2.7 | Homogénéité de l'écoulement selon la direction verticale | 108 |
| 6.3 | Rhéologie | 109 |

Cette deuxième partie concerne la mise en écoulement de gels de noir de carbone. Dans ce chapitre introductif, nous allons tout d'abord expliquer en quoi consiste cette mise en écoulement. Je présenterai ensuite rapidement les limites des mesures globales en rhéologie puis l'intérêt des mesures locales. Nous décrirons ensuite en détail la technique de vélocimétrie ultrasonore qui nous a permis d'accéder aux vitesses locales à l'intérieur des échantillons étudiés. La rhéologie des échantillons de noir de carbone utilisés est présentée à la fin de ce chapitre.

6.1 Transition de fluidification

Certains fluides complexes, dits « à seuil », peuvent présenter un comportement de type liquide ou solide en fonction de la manière dont on les sollicite. De tels fluides peuvent donc transiter depuis un état solide vers un état liquide lorsque l'on fait varier un paramètre du système d'une façon similaire à la transition solide-liquide de l'eau lorsque l'on augmente la température.

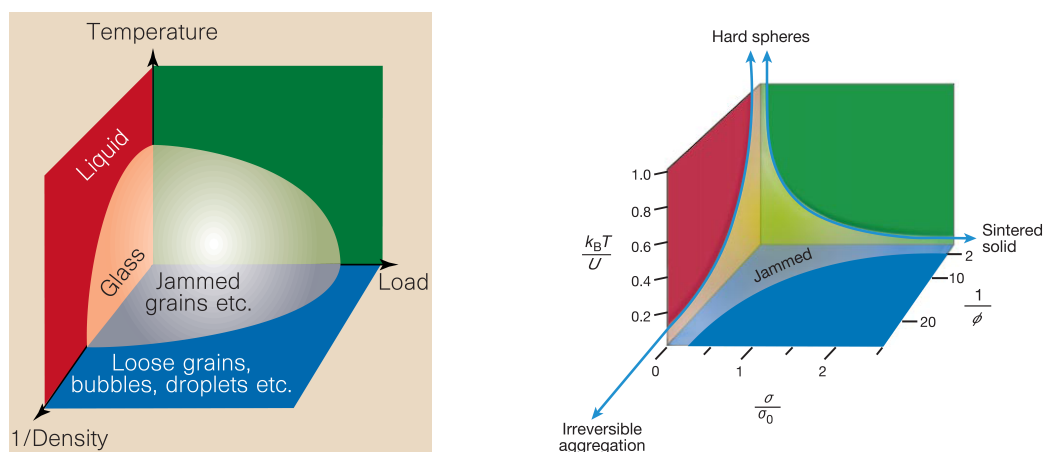


FIGURE 6.1 – À gauche : suggestion de diagramme pour la transition de blocage, proposé par Liu et Nagel [1998]. À droite : diagramme de phase pour la transition de blocage dans le cas de particules colloïdales attractives. Pour construire ce diagramme, les données sont issues d'expériences sur trois systèmes colloïdaux : noir de carbone, PMMA et polystyrène. Figure extraite de Trappe *et al.* [2001]

Un diagramme de phase pour la transition de tels systèmes d'un état bloqué vers un état fluide a été proposé par Liu et Nagel [1998] pour des systèmes allant des milieux granulaires aux suspensions de particules colloïdales attractives en passant par les émulsions (figure 6.1). Les auteurs proposent trois paramètres dont la diminution pourrait conduire à une transition de blocage : la température, l'inverse de la densité et la contrainte appliquée au système. Trappe *et al.* [2001] ont tracé le diagramme dans le cas de particules colloïdales attractives en se basant sur des données obtenues avec trois différents systèmes colloïdaux : noir de carbone, PMMA et polystyrène (figure 6.1). Les trois paramètres adimensionnés retenus par Trappe *et al.* [2001] pour décrire la transition dans le cas des suspensions de particules colloïdales attractives sont :

- $\frac{k_B T}{U}$ où T est la température absolue, k_B la constante de Boltzmann et U la profondeur du puits de potentiel d'attraction entre les particules,
- $\frac{1}{\phi}$: l'inverse de la fraction volumique,
- $\frac{\sigma}{\sigma_a}$ où σ est la contrainte appliquée au système et $\sigma_a = \frac{k_B T}{a^3}$ est une contrainte caractéristique dans le cas des systèmes colloïdaux faiblement attractifs (avec a le rayon d'un colloïde).

Ainsi, il est possible de fluidifier un tel système de différentes façons : en augmentant la température ou en diminuant l'intensité de l'attraction, en diluant le système ou encore en augmentant la contrainte à laquelle il est soumis. Nous nous sommes intéressés à la transition induite par la contrainte dans des gels de noir de carbone. De façon plus précise, nous avons appliqué une contrainte à des gels de noir de carbone et nous avons étudié la manière dont de tels gels transitent d'un état solide vers un état liquide.



FIGURE 6.2 – Exemple de glissement de terrain à Taïwan le 25 avril 2010. Une autoroute a été ensevelie. (photographie issue du Figaro).

Notons que cette transition de fluidification peut avoir des conséquences dramatiques : on peut voir sur la figure 6.2 un exemple de glissement de terrain qui a eu lieu le 25 avril 2010 dans l'île de Taïwan. Le terrain, qui était auparavant solide, s'est fluidifié et a coulé jusqu'à ensevelir l'autoroute. Bien que ce phénomène particulier se soit produit sans cause apparente, ce genre de glissement de terrain se produit généralement à la suite d'importantes pluies ou d'un tremblement de terre. Dans le cas de fortes pluies, la contrainte σ augmente puisque le terrain est alourdi par la présence d'eau, la force d'interaction U diminue puisque le terrain perd sa cohésion et la fraction volumique ϕ diminue légèrement. Il s'agit donc du « pire » scénario compte tenu du diagramme présenté précédemment. Par ailleurs, la transition du liquide vers le solide peut devenir problématique dans le cas des huiles de moteurs. En effet, si celles-ci sont

polluées par des résidus de combustion (du noir de carbone), leur viscosité peut augmenter de façon dramatique, même à partir de fractions volumiques très faibles, voire former un fluide à seuil, ce qui détériore ses propriétés de lubrifiant [Chevalier *et al.*, 2001].

Le caractère fluide ou solide d'un matériau peut être caractérisé par une mesure des modules élastiques G' et visqueux G'' , mais cela n'explique pas comment cette transition se déroule, à la fois dans l'espace ou dans le temps. Cette étude est intéressante à la fois d'un point de vue fondamental, mais aussi d'un point de vue pratique. En effet, il est intéressant de pouvoir prédire l'instant auquel un matériau devient liquide.

6.2 Principe de la technique de vélocimétrie ultrasonore (USV)

Nous avons vu dans le chapitre 1 la nécessité de réaliser des mesures locales dans le cas d'écoulements hétérogènes. L'objectif de ce paragraphe est de présenter la technique utilisée dans cette thèse pour obtenir les déplacements locaux au sein du fluide. Le dispositif a été mis au point durant la thèse de Lydiane Bécu [Bécu, 2006] et est détaillé dans l'article [Manneville *et al.*, 2004].

6.2.1 Imagerie ultrasonore

L'utilisation des ultrasons pour imager des objets est assez répandue, en particulier dans le milieu médical [Szabo, 2004] ou dans l'étude des matériaux par contrôle non destructif (CND) [Krautkrämer et Krautkrämer, 1983]. On envoie une onde sonore vers un milieu. Cette onde se réfléchit partiellement lors du passage à l'interface entre des milieux d'impédances acoustiques différentes et on peut observer le signal ainsi rétro-diffusé. Les ultrasons ont aussi été utilisés, toujours dans le domaine médical, pour mesurer la vitesse des écoulements sanguins [Forsberg *et al.*, 1995; Ferrara et Algazi, 1991].

Dans le cas où le nombre de diffuseurs est faible, alors l'approximation de diffusion simple peut être utilisée et la distance l à laquelle un objet se trouve est simplement : $2l = c_s \Delta t$ où c_s est la vitesse des ondes de compression dans le milieu et Δt est l'intervalle de temps entre l'émission et la réception des ultrasons. Le facteur 2 vient de l'aller-retour puisque le signal est observé en réflexion. Dans le cas des fluides complexes, les objets diffusant les ultrasons sont parfois déjà présents dans le milieu (comme pour des gouttelettes d'émulsion). Lorsque le milieu est transparent aux ultrasons, il est nécessaire de rajouter un agent de contraste acoustique sous la forme de petites particules d'impédance différente de celle du fluide. Il convient alors de vérifier que la rhéologie du matériau n'est pas affectée par cet ajout. Dans le cas des gels de noir de carbone, nous avons ajouté des billes de verre creuses de diamètre inférieur à 40 μm (Sphérical, Potters). Compte tenu de la forte différence d'impédance entre l'air et le verre, ces billes sont un très bon agent de contraste et permettent d'avoir un fort signal rétro-diffusé. Nous avons vérifié que l'ajout de 1% de billes de verre en masse n'affecte pas la rhéologie des gels de noir de carbone de façon significative (figure 6.11 au paragraphe 6.3).

6.2.2 Montage expérimental

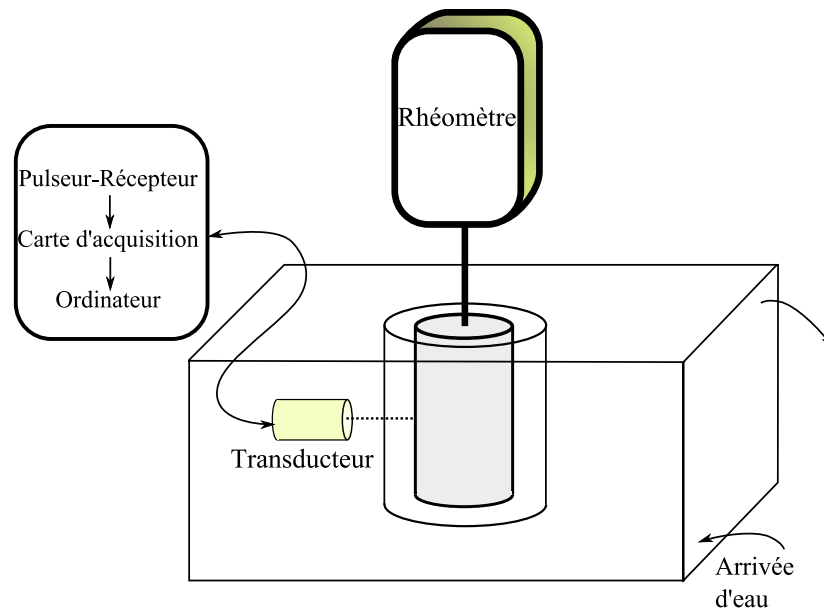


FIGURE 6.3 – Schéma de principe de fonctionnement de l'expérience de vélocimétrie ultrasonore.

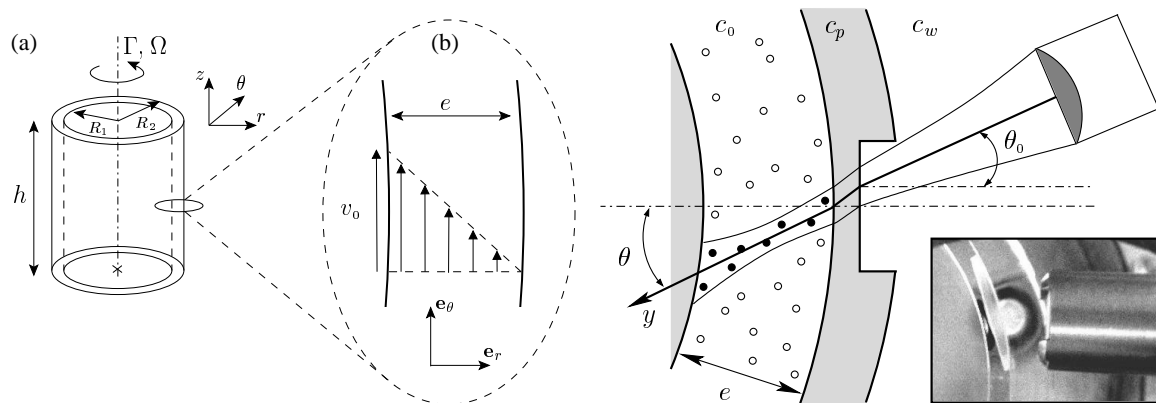


FIGURE 6.4 – À gauche : schéma représentant la géométrie de Couette utilisée. À droite schéma représentant le positionnement du transducteur ultrasonore. L'angle θ est nécessaire pour obtenir une projection non nulle de la vitesse selon l'axe y . Figures extraites de [Manneville *et al.*, 2004]

Le montage, schématisé sur les figures 6.3 et 6.4 consiste en un rhéomètre (Anton-Paar, MCR-301) avec une géométrie de Couette (cylindres concentriques, $R_2 = 25$ mm et $R_1 = 24$ mm, donc 1 mm de gap) que l'on utilise afin d'imposer une contrainte (resp. une déformation) et de mesurer la déformation (resp. la contrainte). Simultanément, un transducteur ultrasonore (PI50-2, Panametrics) envoie une impulsion ultrasonore courte à 35 MHz vers l'échantillon et récupère le signal rétro-diffusé. Le signal reçu est

ensuite amplifié puis numérisé par une carte d'acquisition (Acqiris DP235, fréquence d'échantillonnage : 500 MHz) sur ordinateur avec une fréquence d'échantillonnage de 500 MHz. Une impulsion est à nouveau envoyée après un intervalle de temps court, la fréquence de répétition des impulsions (« pulse repetition frequency », PRF) étant à adapter aux vitesses à mesurer.

6.2.3 Rugosité des parois

Il est connu que les parois jouent un rôle extrêmement important en rhéométrie [Buscall, 2010] et en particulier leur rugosité. Ainsi les mesures rhéologiques telles que la viscosité peuvent être faussées à cause du glissement et ce phénomène est connu depuis le début de la rhéologie [Mooney, 1931]. De plus, il a été montré [Gibaud *et al.*, 2008] que la nature des parois peut même modifier le profil de vitesse à l'état stationnaire et la manière dont s'effectue la transition de fluidification. Des mesures ont aussi montré que l'influence du glissement aux parois dans des fluides à seuil est particulièrement importante lorsque l'on se place à des contraintes inférieures à la contrainte seuil [Meeker *et al.*, 2004a,b]. En effet, le mouvement peut être uniquement dû au glissement dans le cas de parois lisses. Puisque nous souhaitons étudier la transition solide liquide pour des contraintes faibles, il est naturel de se poser la question de l'influence des parois.

Nous disposons de plusieurs outils pour le rhéomètre. Les géométries de Couette que nous avons utilisées correspondent toutes à un cylindre intérieur de rayon $R_1 = 24$ mm et un cylindre extérieur de rayon $R_2 = 25$ mm. Nous avons utilisé trois configurations :

1. rotor rugueux et stator rugueux (appelée par la suite *géométrie rugueuse*),
2. rotor rugueux et stator (appelée par la suite *géométrie rugueux-lisse*),
3. rotor lisse et stator lisse (appelée par la suite *géométrie lisse*).

Les géométries dites « rugueuses » ont été sablées et présentent une rugosité moyenne de $0,6 \mu\text{m}$. Les géométries dites « lisses » ont été polies et présentent une rugosité de 15 nm . Ces valeurs ont été mesurées à l'aide d'un microscope à force atomique lors d'une étude précédente [Gibaud *et al.*, 2008].

6.2.4 Application aux mesures de vitesses

Un exemple de signal reçu est présenté sur la figure 6.5. Lorsque les diffuseurs se déplacent, le signal reçu se décale. En mesurant le décalage en temps correspondant au maximum de corrélation entre les signaux acquis à deux instants proches, il est possible de déduire la distance selon l'axe des ultrasons dont se sont déplacés les diffuseurs localement. La connaissance de l'angle θ permet, en supposant que la vitesse est purement orthoradiale, de remonter à la vitesse du fluide. Il est donc nécessaire non seulement de mesurer par ailleurs la vitesse du son c_s dans le fluide étudié, mais aussi de mesurer l'angle θ . Cette mesure est réalisée en calibrant les profils de vitesse dans un fluide newtonien de même impédance acoustique (le solvant utilisé en général). On en déduit ensuite la vitesse orthoradiale v_θ grâce à :

$$v_\theta = \frac{R_1 + r}{R_1 \sin \theta} v_y, \quad (6.1)$$

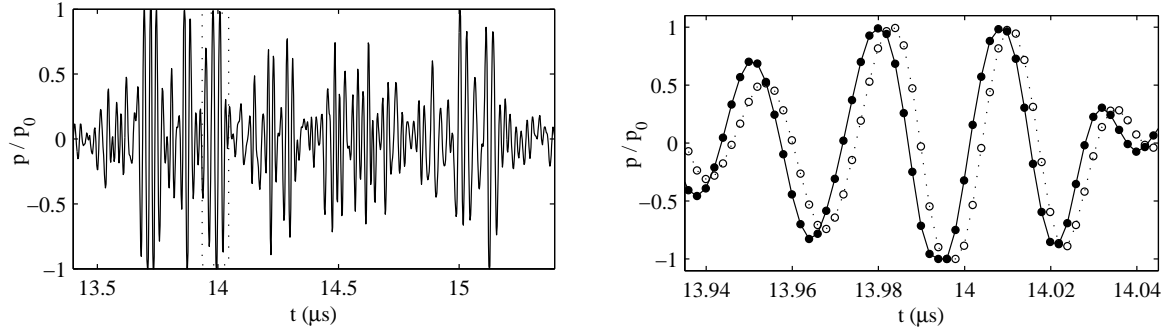


FIGURE 6.5 – Signal acoustique reçu en réflexion en fonction du temps. La figure de droite est un agrandissement sur 4 périodes acoustiques. Elle compare deux signaux correspondant à deux impulsions séparées de 1 ms : le mouvement des diffuseurs induit un décalage vers la droite du signal reçu. Il est possible de déduire le déplacement des diffuseurs du déphasage entre les deux signaux. Figures extraites de [Manneville *et al.*, 2004]

$$r = \sqrt{R_2^2 + y^2 - R_2 y \cos \theta} - R_2, \quad (6.2)$$

où v_y est la vitesse mesurée selon l'axe des ultrasons (donc la projection du champ de vitesse selon y , voir la figure 6.4), R_2 est le rayon du cylindre extérieur, R_1 celui du cylindre intérieur, y est la position selon l'axe des ultrasons et r la position dans le gap à compter du cylindre intérieur. La vitesse v_y vaut

$$v_y = \frac{c_s}{2} \delta t f_{PRF} \quad (6.3)$$

où c_s est la vitesse du son dans l'échantillon et f_{PRF} est la fréquence de répétition des tirs ultrasonores. Le décalage temporel δt est mesuré en cherchant le maximum de corrélation entre une partie du signal centré autour de y à l'instant t et le signal obtenu à l'instant $t + 1/f_{PRF}$. La vitesse est ensuite moyennée sur un nombre de corrélations variant entre 50 et 6000. Le choix du nombre N de moyennes est dicté par la résolution temporelle souhaitée qui sera N/f_{PRF} . Il est donc important de noter que :

- v_y est la grandeur mesurée et on fait l'hypothèse d'un champ de vitesse orthoradial pour calculer v_θ
- f_{PRF} doit être adaptée à la vitesse du fluide afin d'avoir un décalage temporel δt suffisamment grand pour être mesurable mais inférieur à une demi-longueur d'onde des ondes ultrasonores. Il est facile d'adapter la fréquence f_{PRF} dans des expériences à taux de cisaillement imposé puisque la vitesse du rotor est connue à l'avance. Toutefois dans les expériences à contrainte imposée, la vitesse n'est pas connue préalablement et peut varier de plusieurs ordres de grandeur au cours de l'expérience.
- La résolution spatiale est fixée par la longueur d'onde des ondes de compression, ce qui explique l'utilisation d'ultrasons à haute fréquence afin d'obtenir une longueur d'onde petite. À 35 MHz dans l'eau, la longueur d'onde est d'environ 40 μm

Il est aussi possible de regarder simplement les données présentées sur la figure 6.5 sous forme d'un diagramme spatiotemporel (comme par exemple sur la figure 6.6). Ce type de diagramme représente la pression mesurée en fonction de la position dans le

gap et du temps. Il permet de trouver rapidement les zones immobiles (les échos ne bougent pas) et sera particulièrement utilisé lors d'étude sous oscillations.

6.2.5 Élimination des échos fixes

Une amélioration que nous avons apportée à la technique développée par Bécu *et al.* [2006] concerne la manière de gérer les échos fixes provenant des réflexions dans le stator. L'impédance acoustique du stator étant différente de celle du fluide étudié et de celle de l'eau, le stator se comporte comme un interféromètre de Fabry-Pérot. En particulier des réflexions multiples à l'intérieur du stator peuvent mettre le même temps à revenir vers l'émetteur que le signal provenant des diffuseurs dans le fluide. En effet, l'intensité des ultrasons étant faible, le signal reçu est simplement la somme des deux signaux. Ainsi, si l'écho lié au stator n'est pas d'amplitude négligeable devant le signal rétro-diffusé par les billes de verre, alors les corrélations entre deux instants successifs sont influencées par ce signal et donnent une vitesse nulle ou du moins sous-estimée.

L'écho provenant de ces réflexions multiples est généralement éliminé en choisissant avec soin l'angle θ . Toutefois, lorsque la rugosité du stator est importante, il n'est pas toujours possible d'annuler complètement ces échos. Ce problème était d'autant plus important lorsque nous avons voulu effectuer des mesures en faisant varier la position du transducteur afin de mesurer le profil de vitesse à différentes hauteurs. En effet, en géométrie rugueuse, l'angle conduisant à limiter les échos venant du stator dépend de la position exacte où le faisceau d'ultrasons traverse l'interface : il n'est donc pas possible d'annuler ces échos pour toutes les positions où nous voulions mesurer les profils de vitesses.

De façon générale, comme on peut le voir sur la figure 6.5, le signal obtenu par la diffusion n'est pas d'amplitude constante. Ainsi, l'écho venant du stator même s'il est faible peut parfois devenir plus grand que celui venant du fluide étudié. Les profils de vitesse étant moyennés sur quelques dizaines ou quelques centaines de corrélations, la vitesse mesurée sera une moyenne entre une vitesse artificiellement nulle et la vitesse réelle dans le milieu. S'il y a des échos venant du stator, alors on mesurera une vitesse plus faible que la vitesse réelle du fluide à certains endroits dans le gap. La figure 6.6 (a) montre un diagramme spatiotemporel du signal de pression reçu au cours du temps en présence d'échos fixes liés aux réflexions multiples dans le stator. Ces échos fixes apparaissent comme des traces verticales qui se superposent au signal utile provenant des billes de verre creuses entraînées par l'écoulement.

Une méthode pour contourner ce problème est de soustraire la composante venant du stator du signal reçu avant de procéder au calcul des corrélations puisque dans la limite des amplitudes faibles, le signal reçu est simplement la somme des deux composantes. Pour connaître le signal issu des réflexions dans le stator, il suffit de moyenniser les signaux obtenus au cours du temps dans un fluide en mouvement. En effet, en moyenne le signal renvoyé par les billes est nul et il ne reste alors que la composante issue du stator. Il est possible soit d'utiliser directement l'expérience pour effectuer la moyenne, soit de faire une expérience séparée à haut taux de cisaillement. L'inconvénient de la première méthode est qu'il ne faut pas de zone où la vitesse du fluide est effectivement nulle, sinon il ne sera pas possible de savoir quelle est la composante due au stator et celle due à l'échantillon. À l'inverse, si l'on veut effectuer une expérience à haut taux

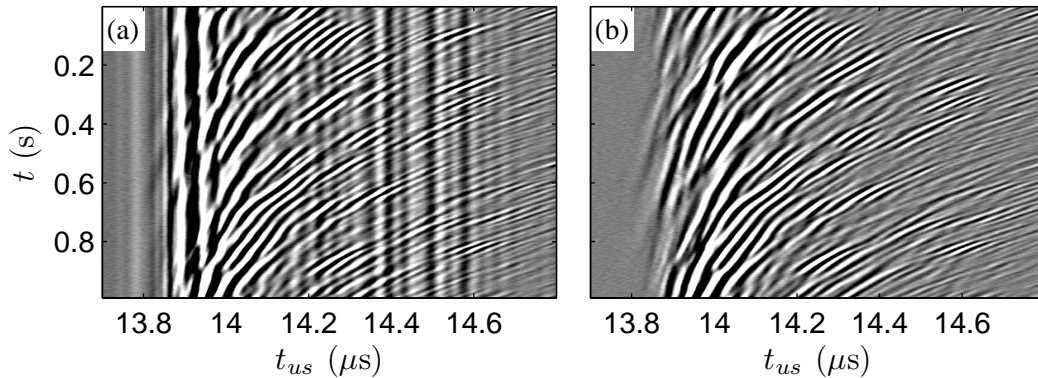


FIGURE 6.6 – Diagramme spatiotemporel du signal de pression reçu au cours du temps (a) sans traitement et (b) après avoir enlevé les échos fixes. Les lignes verticales visibles sur la figure (a) conduisent à une sous-estimation de la vitesse lors des corrélations et gênent la lecture du diagramme.

de cisaillement, il ne faut pas que cela détériore l'échantillon ou change ses propriétés pour les expériences suivantes.

Dans le cas du noir de carbone, nous avons utilisé le précisaillement à 1000 s^{-1} utilisé systématiquement avant chaque expérience pour moyennner le signal reçu et obtenir la contribution du stator. La figure 6.6 (b) présente les mêmes données que la figure 6.6 (a) mais après soustraction des échos fixes. Le signal obtenu est nettement amélioré.

6.2.6 Adaptation automatique de la fréquence des tirs

Comme nous l'avons dit au paragraphe 6.2.4 (page 104), la fréquence f_{PRF} de répétition des tirs des ultrasons doit être adaptée à la vitesse du fluide. En effet, si cette fréquence est trop élevée, alors le déphasage du signal entre deux instants successifs est trop faible pour être mesuré de façon précise et si elle est trop faible, alors le déphasage entre deux instants successifs est trop grand. La vitesse du fluide est généralement du même ordre que celle du rotor, ainsi, connaissant la vitesse de rotation du rotor, il est possible de déduire la fréquence f_{PRF} nécessaire pour la mesure de la vitesse. Dans les expériences à taux de cisaillement imposé, la fréquence est fixée une fois pour toutes avant la mesure. Dans les expériences à contrainte imposée, nous utilisons la sortie analogique présente sur le MCR-301 pour récupérer en temps réel la vitesse de rotation et adapter la fréquence f_{PRF} dans les mesures par ultrasons. Ainsi, nous réalisons un nombre N_1 de tirs successifs à une fréquence fixée f_{PRF_1} , ce qui va conduire à $N_1 - 1$ corrélations qui seront moyennées pour obtenir un champ de vitesse. Puis nous réalisons à nouveau N_2 tirs, mais à une fréquence différente f_{PRF_2} , ajustée en fonction de la vitesse de rotation du rhéomètre.

La fréquence des tirs est donc ajustée au bout d'un temps N/f_{PRF} , ce qui peut être problématique si le taux de cisaillement évolue rapidement devant ce temps. Nous avons donc aussi adapté le nombre de tirs N en fonction de la fréquence f_{PRF} afin de conserver une résolution temporelle constante. La contrepartie est que les mesures à bas taux de cisaillement sont moyennées sur un nombre moins grand de corrélations

que les mesures à haut taux de cisaillement. Enfin, le suivi de la vitesse de rotation et de la contrainte grâce à la sortie analogique de MCR-301 nous permet de synchroniser de façon très précise (~ 20 ms) la mesure ultrasonore et la mesure rhéologique (ce qui n'est a priori pas évident puisque le logiciel de contrôle du rhéomètre ne communique pas avec le programme pilotant les ultrasons).

6.2.7 Homogénéité de l'écoulement selon la direction verticale

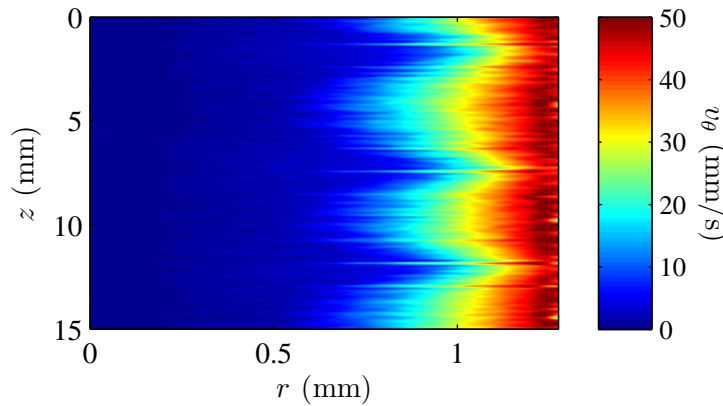


FIGURE 6.7 – Projection orthoradiale v_θ du champ de vitesse en fonction de la position dans le gap (r, z) pour une solution de CTAB (0,3 mol/L) NaNO_3 (0,4 mol/L) cisailé à 50 s^{-1} . Les coordonnées (r, θ, z) correspondent à celles indiquées sur la figure 6.4. La formule utilisée pour calculer v_θ est celle de l'équation (6.1) (page 104) et suppose donc un cisaillement simple. La hauteur sur laquelle est sondée l'écoulement est de 15 mm et le gap mesure 1,3 mm.

La technique de vélocimétrie ultrasonore nous permet d'accéder au profil de vitesse selon l'axe des ultrasons. Toutefois, l'écoulement n'est pas nécessairement homogène dans toute la cellule de cisaillement. Afin de savoir si la fluidisation des gels de noir de carbone se produit de façon simultanée sur toute la hauteur de la géométrie de Couette, nous avons placé le transducteur sur une platine de translation motorisée pour pouvoir le déplacer parallèlement à l'axe de rotation du rhéomètre. Cette méthode ne permet pas de mesurer les profils de vitesses à toutes les hauteurs de façon simultanée puisqu'il faut acquérir le signal à une altitude donnée puis se déplacer avant de pouvoir effectuer la mesure suivante. Toutefois, les mesures sont possibles si le temps caractéristique de l'hétérogénéité est plus grand que le temps nécessaire à acquérir un profil de vitesse et déplacer la platine.

Un exemple de mesure est présenté sur la figure 6.7 [Fardin *et al.*, 2012]. Il s'agit d'une solution de cetyltriméthylammonium bromide (CTAB ; 0,3 mol/L) et de nitrate de sodium (NaNO_3 ; 0,4 mol/L) dans laquelle se forme des « micelles géantes ». Cette solution est cisailée à 50 s^{-1} . Dans ce système, il est bien connu que des bandes de cisaillement apparaissent. D'autres part, des mesures optiques effectuées dans le groupe de Sandra Lerouge (Université Paris Diderot) ont montré que cet écoulement en bandes est instable et conduit à un écoulement tridimensionnel constitué de rouleaux contrarotatifs superposés selon la hauteur de la cellule de Couette et localisés

dans la bande fortement cisailé [Fardin *et al.*, 2009]. La figure 6.7 présente une image de la vitesse v_θ mesurée dans le régime instable et calculée grâce à l'équation (6.1) (page 104). Elle confirme clairement une périodicité de l'écoulement selon la direction verticale [Fardin *et al.*, 2012].

6.3 Rhéologie des échantillons de noir de carbone utilisés

Nous avons utilisé des suspensions de noir de carbone de concentrations 4 ; 6 ; 8 et 10% en masse de noir de carbone dispersé dans une huile minérale (pour plus de détail, voir le paragraphe 3.2.1, page 34). Pour les raisons expliquées dans le paragraphe précédent, nous avons rajouté 1% en masse de billes de verre creuses afin de servir d'agent de contraste pour les ondes acoustiques.

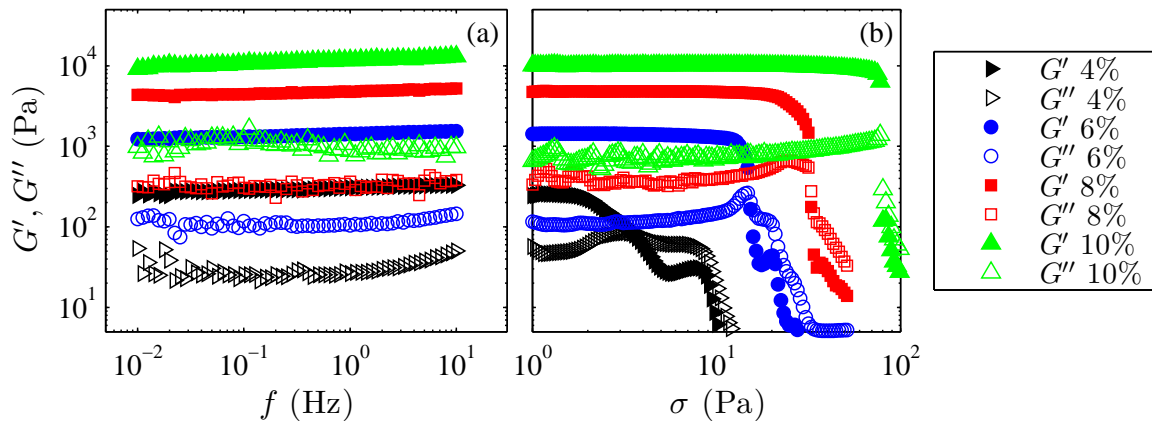


FIGURE 6.8 – Rhéologie oscillatoire des échantillons de noir de carbone (4, 6, 8 et 10%) en géométrie de Couette rugueuse. (a) rampe en fréquence à 2 Pa. (b) Rampe en contrainte à 1 Hz.

Nous avons mesuré la rhéologie des échantillons de noir de carbone afin de connaître les gammes de contraintes intéressantes pour les expériences de fluidification. Le protocole de mesure employé est le même que celui décrit au paragraphe 3.2.1 (page 35). La figure 6.8 montre les résultats obtenus pour l'évolution des modules élastique et visqueux lors de rampes en fréquence et en contrainte.

Les modules élastique et visqueux dépendent faiblement de la fréquence et le module élastique est bien plus grand que le module visqueux pour une contrainte de 2 Pa (figure 6.8 (a)). Lorsque l'on augmente la contrainte à une fréquence de 1 Hz, les modules élastique et visqueux restent constants dans le régime linéaire (faibles contraintes). Puis lorsque la contrainte continue d'augmenter, le module élastique chute brutalement et devient plus faible que le module visqueux (figure 6.8 (b)). Ce comportement est typique d'un solide mou qui casse lorsque la contrainte est suffisamment élevée. Les contraintes σ_{y1} pour lesquelles les courbes $G'(\sigma)$ et $G''(\sigma)$ se croisent pour chaque gel de noir de carbone sont reportées dans le tableau 6.1.

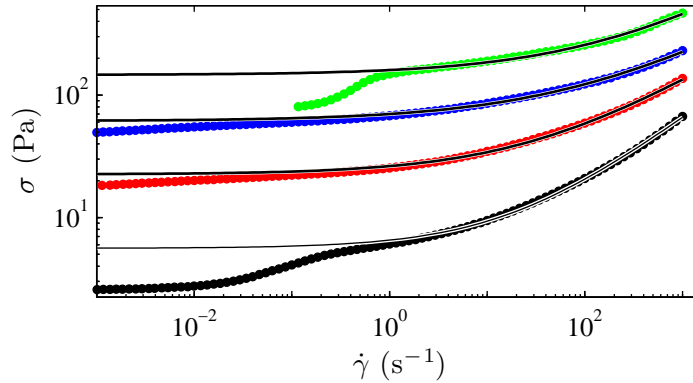


FIGURE 6.9 – Courbes d’écoulement de gels de noir de carbone de concentration $C = 4\%$ (●); 6% (●); 8% (●) et 10% (●). Les taux de cisaillement inférieurs à $0,1 \text{ s}^{-1}$ ne sont pas représentés pour le gel à 10% , le taux de cisaillement étant mal imposé par le rhéomètre. Le temps d’attente par point vaut $t_w = 1 \text{ s}$ et le nombre de points par décade vaut 15. Les courbes en trait plein correspondent à des ajustements par une loi de Herschel-Bulkley $\sigma = A\dot{\gamma}^n + \sigma_{y2}$. Les paramètres σ_{y2} et n sont résumés dans le tableau 6.1.

La rhéologie non-linéaire (contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$) des échantillons est présentée sur la figure 6.9. La courbe d’écoulement a été obtenue après un précisaillement à 1000 s^{-1} puis en diminuant le taux de cisaillement imposé. Le temps d’attente par point est 1 s. Les échantillons ont un comportement de fluide à seuil, c’est-à-dire que la courbe d’écoulement ne tend pas vers une contrainte σ nulle lorsque le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ tend vers 0, ce qui est cohérent avec les observations effectuées en rhéologie linéaire. Le décrochement visible pour les échantillons à 4 et à 10% est caractéristique d’un glissement à la paroi. Les courbes en trait plein correspondent à des ajustements par une loi de Herschel-Bulkley $\sigma = A\dot{\gamma}^n + \sigma_{y2}$ pour les taux de cisaillement plus grands que 1 s^{-1} . Les taux de cisaillement plus faibles n’ont pas été pris en compte pour l’ajustement à cause du glissement. Les paramètres σ_{y2} et n sont résumés dans le tableau 6.1 et présentés sur la figure 6.10.

Nous avons aussi comparé la rhéologie de nos échantillons ensemencés par des billes de verre (1% en masse) avec des échantillons de même concentration sans billes de verre afin de contrôler l’influence des billes de verre sur la rhéologie. Les comparaisons sont présentées sur la figure 6.11. Excepté un léger renforcement du gel induit par les billes de verre déjà constaté dans d’autres matériaux ensemencés par les mêmes billes [Gibaud *et al.*, 2008; Divoux *et al.*, 2011b], les comportements rhéologiques des deux échantillons ne diffèrent pas de façon notable. Nous en concluons que l’ajout de billes de verre ne change pas le comportement rhéologique des échantillons de noir de carbone.

Les gels de noir de carbone sont donc des fluides à seuil dont la valeur de la contrainte seuil σ_y croît fortement avec la concentration C . Les données du tableau 6.1, reportées dans la figure 6.10, indiquent une croissance en loi de puissance de σ_y avec C avec un exposant similaire à celui observé pour l’évolution de G' et G'' . Toutefois, on peut constater que les deux estimations indépendantes de σ_y basées sur les modules visco-élastiques et sur la courbe d’écoulement diffèrent notablement. Nous avons pu constater que ces estimations dépendent aussi fortement du protocole utilisé (temps d’attente par

| C | 4% | 6% | 8% | 10% |
|---------------------|-----|------|------|------------------|
| G' (Pa) | 310 | 1500 | 4900 | $1,2 \cdot 10^4$ |
| G'' (Pa) | 30 | 110 | 380 | 820 |
| σ_{y_1} (Pa) | 4,8 | 15,3 | 32,5 | 80 |
| σ_{y_2} (Pa) | 5,6 | 22,5 | 62 | 146 |
| n | 0,6 | 0,49 | 0,43 | 0,45 |

TABLE 6.1 – Valeur du module élastique G' et du module visqueux G'' mesuré à 1 Hz et 2 Pa, de la contrainte seuil σ_{y_1} estimée à partir du croisement de G' et G'' à 1 Hz et de la contrainte seuil σ_{y_2} estimée à partir de l'extrapolation de la courbe d'écoulement. Le paramètre n est l'exposant dans les ajustements par une loi de Herschel-Bulkley. Les données sont présentées sur la figure 6.10.

point et nombre de points de mesure). Ceci est une conséquence des dynamiques lentes impliquées dans la fluidification des gels de noir de carbone : en général, les données présentées ici ne peuvent pas être considérées comme stationnaires. Il est donc nécessaire de faire des mesures locales résolues en temps pour mieux comprendre la transition solide-fluide.

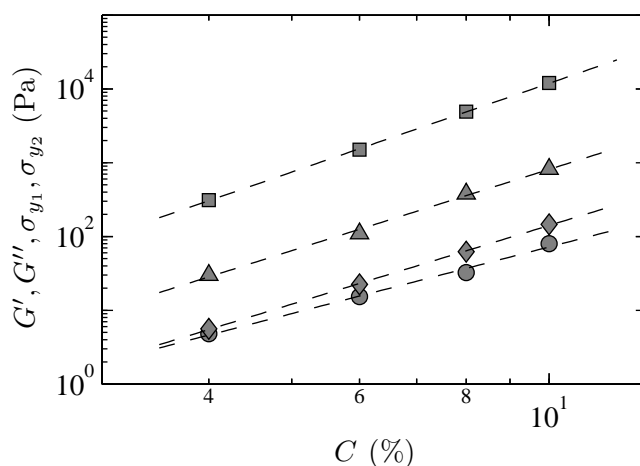


FIGURE 6.10 – Valeur du module élastique G' (■) et du module visqueux G'' (▲) mesuré à 1 Hz et 2 Pa, de la contrainte seuil σ_{y_1} (●) estimée à partir du croisement de G' et G'' à 1 Hz et la contrainte seuil σ_{y_2} (◆) estimée à partir de l'extrapolation de la courbe d'écoulement. Les courbes en pointillés correspondent à des ajustements par des lois de puissance d'exposants respectifs : 4 ; 3,7 ; 3 et 3,5.

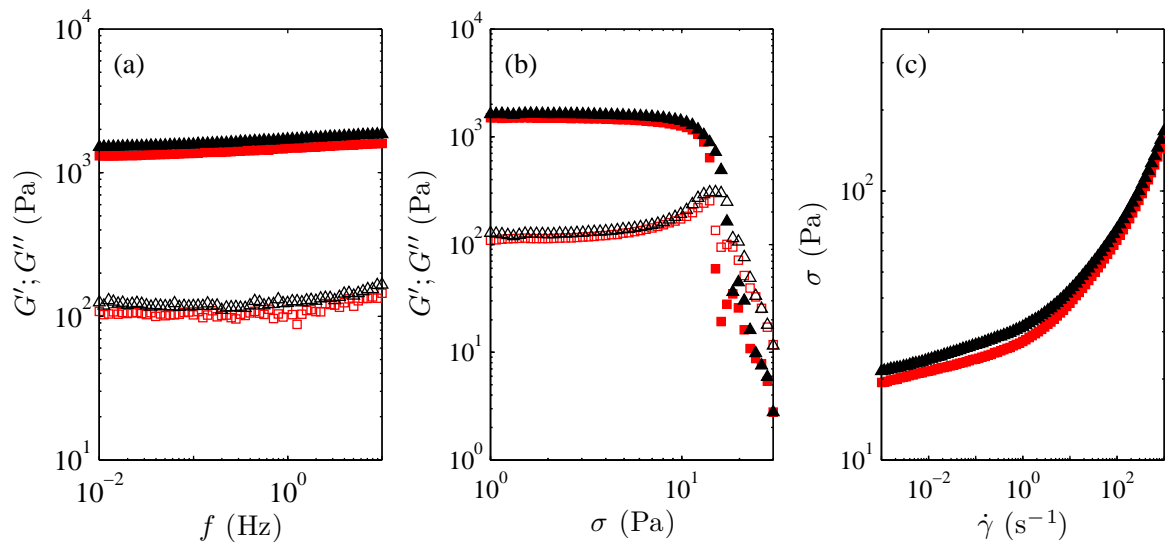


FIGURE 6.11 – G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) (a) en fonction de la fréquence à 2 Pa et (b) en fonction de la contrainte à 1 Hz pour des gels de noir de carbone à 6% avec billes de verre (▲) et sans billes de verre (■). (c) Courbe d'écoulement : contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

Chapitre 7

Fluidification à contrainte constante

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 7.1 | Introduction | 114 |
| 7.2 | État de l'art | 114 |
| 7.2.1 | Étude à partir de mesures globales | 114 |
| 7.2.2 | Étude aux ultrasons : mesures locales | 117 |
| 7.3 | Influence du choix du temps de fluidification | 118 |
| 7.4 | Influence du sens de précisaillement | 119 |
| 7.5 | Résultats | 121 |
| 7.5.1 | Reproductibilité | 121 |
| 7.5.2 | Mesures rhéologiques à différentes contraintes | 121 |
| 7.5.3 | Évolution des profils de vitesse au cours du temps | 122 |
| 7.6 | Influence de la concentration | 124 |
| 7.7 | Influence de la rugosité des parois | 126 |
| 7.8 | Homogénéité spatiale | 129 |
| 7.9 | Bilan | 131 |

7.1 Introduction

Comme nous l'avons vu au paragraphe 6.1 (page 100), certains matériaux peuvent transiter d'un état solide vers un état liquide lorsqu'ils sont soumis à une contrainte. Toutefois, cette transition n'est pas toujours instantanée et le temps nécessaire pour que le système soit fluidifié est parfois long. Un exemple de contrainte constante appliquée à un gel est son propre poids : ainsi, un gel colloïdal soumis à son propre poids peut s'effondrer avec des dynamiques lentes [Michaels et Bolger, 1962; Buscall *et al.*, 2009; Condre *et al.*, 2007; Brambilla *et al.*, 2011]. D'autres études s'intéressent à la rupture du gel lorsqu'il est soumis à une contrainte de cisaillement, que ce soit dans le cas de gels colloïdaux [Gopalakrishnan et Zukoski, 2007; Gibaud *et al.*, 2010; Sprakel *et al.*, 2011; Lindström *et al.*, 2012] ou dans celui de gels de polymères [Skrzeszewska *et al.*, 2010]. Ces études indiquent un mécanisme en trois étapes :

- une déformation élastique,
- une déformation plastique où le taux de cisaillement décroît au fur et à mesure que la déformation augmente,
- une rupture brutale du matériau.

Dans le cas de l'effondrement sous son propre poids et dans celui du cisaillement simple, les temps de rupture mesurés décroissent de façon exponentielle avec la contrainte appliquée.

Ce phénomène de fluidification « retardée » apparaît aussi dans des écoulements naturels. C'est par exemple le cas du glissement de terrain présenté figure 6.2 (page 101) qui n'a été précédé par aucun phénomène naturel remarquable (tremblement de terre ou pluies importantes par exemple).

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la transition de fluidification pour le noir de carbone lorsqu'il est soumis à une contrainte de cisaillement constante $\sigma(t) = \sigma_0$ (par opposition au cas d'une contrainte oscillante qui sera traité au chapitre 8). On peut alors suivre l'évolution de la déformation $\gamma(t)$ ou du taux de cisaillement $\dot{\gamma}(t)$ au cours du temps ainsi que l'évolution des profils de vitesse pour étudier de quelle façon se fait la transition. Nous présenterons dans un premier temps les travaux ayant déjà été effectués sur les gels de noir de carbone, soit à partir de techniques de mesures globales soit à partir de mesures locales. Nous verrons ensuite l'influence du sens de cisaillement puis celle de la concentration du gel. Le rôle des conditions aux limites sera ensuite abordé.

7.2 État de l'art sur les expériences de fluidification du noir de carbone

7.2.1 Étude à partir de mesures globales

Sprakel *et al.* [2011]; Lindström *et al.* [2012] ont déjà étudié expérimentalement la fluidification induite par la contrainte dans divers gels colloïdaux, y compris des gels de noir de carbone. Lorsque l'on suit l'évolution du taux de cisaillement en fonction du temps, on observe plusieurs régimes : pour des contraintes élevées ($\sigma \simeq 50$ Pa), le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ évolue rapidement vers un état stationnaire : le matériau est

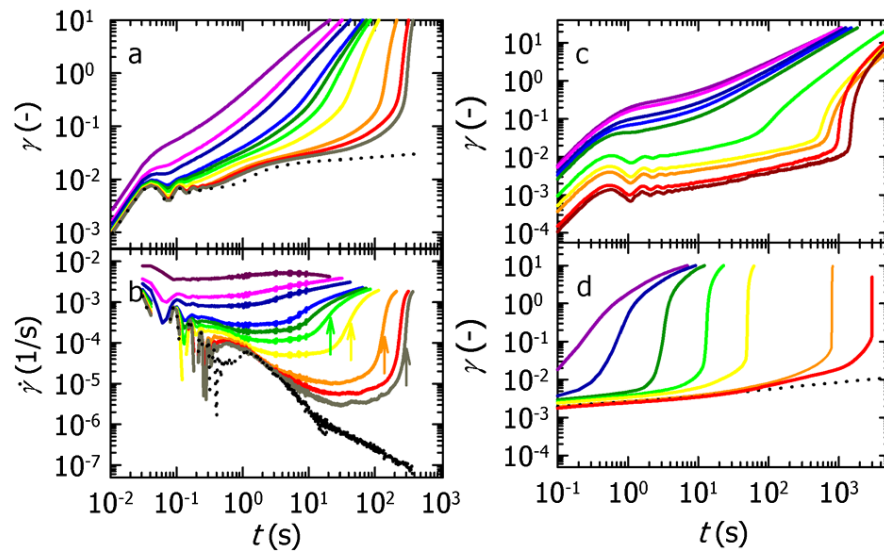


FIGURE 7.1 – Réponse à une contrainte imposée constante pour différents matériaux. (a) et (b) : un gel de noir de carbone à 8% pour des contraintes allant (de gauche à droite) de 50 à 15 Pa, réponse en déformation (a) et en taux de cisaillement (b). (c) : Gel de particules de polystyrène, rendues attractives par interaction de déplétion avec du dextran ($\sigma = 0.6-0.01$ Pa). (d) : gels thermoréversibles à base de silice ($\sigma = 12-6,3$ Pa). Les flèches indiquent le choix de τ [Sprakel *et al.*, 2011].

immédiatement fluidifié. À l'inverse, pour des contraintes faibles ($\sigma < 15$ Pa), le taux de cisaillement ne fait que diminuer et le gel reste donc solide. Il existe un régime « mixte » pour des contraintes intermédiaires : le taux de cisaillement diminue comme dans le cas des contraintes très faibles puis il augmente brutalement. Le matériau casse de façon abrupte et se met à couler (figure 7.1).

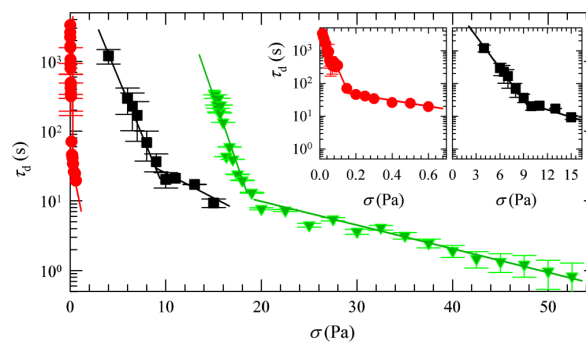


FIGURE 7.2 – Temps de fluidification en fonction de la contrainte imposée pour différents gels : gels de noir de carbone à 8% (\blacktriangledown), suspension de particules de polystyrène rendues attractives par interaction de déplétion avec du dextran (\bullet), gel thermoréversible à base de silice (\blacksquare) [Sprakel *et al.*, 2011]. Les lignes en trait plein correspondent au modèle de rupture de liens détaillé dans [Lindström *et al.*, 2012].

On peut définir un temps de fluidification τ pour ces contraintes intermédiaires

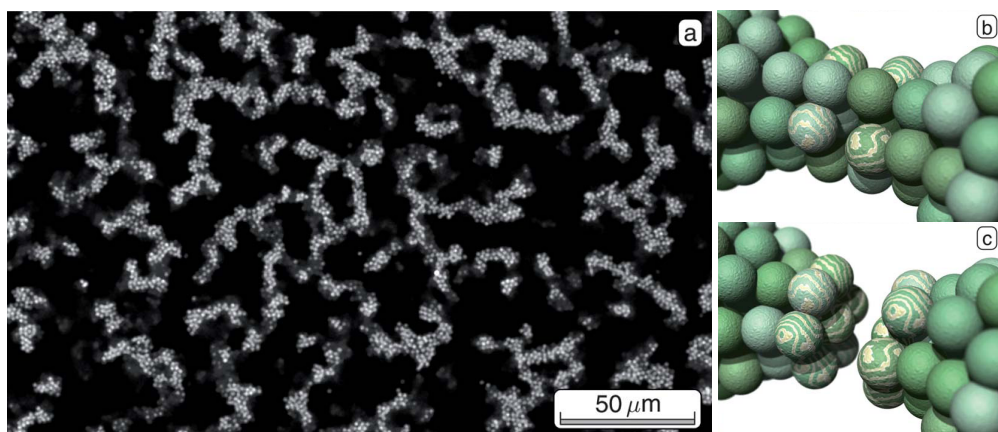


FIGURE 7.3 – (a) Photographie de gels au microscope confocal. (b–c) Schéma illustrant la structure d’un « fil » constitué de sept liens microscopiques [Lindström *et al.*, 2012].

qui dépend de la charge appliquée et qui correspond à l’instant auquel on estime que l’échantillon est fluide. Sprakel *et al.* [2011] ont choisi de considérer le point d’inflexion de la courbe $\dot{\gamma}(t)$ (indiqué par des flèches sur la figure 7.1 (b)). Dans les gels de polymère, la fluidification est interprétée comme la conséquence d’un processus thermiquement activé de rupture de liens dans la microstructure. Cela conduit à une dépendance exponentielle du temps de fluidification τ en fonction de la contrainte σ appliquée, ce qui est effectivement observé [Bonn *et al.*, 1998; Skrzyszewska *et al.*, 2010]. Ce n’est toutefois pas un comportement universel : on trouve par exemple des lois de la forme $\exp(\sigma_0/\sigma)$ dans des systèmes tels que la mayonnaise ou la moutarde [Caton et Baravian, 2008] ou encore $\exp((\sigma_0/\sigma)^2)$ pour la fluidification de microgels de carbopol [Divoux *et al.*, 2011a]. Cette dernière loi peut être interprétée comme la nucléation de défauts décrits par le critère de Griffith à 2 dimensions.

À l’inverse des polymères, dans des gels colloïdaux, Sprakel *et al.* [2011] observent deux régimes exponentiels (voir figure 7.2). Cette différence s’interprète en considérant la possibilité que des liens cassés se reforment avant que le gel ne soit fluidifié. Ainsi, Lindström *et al.* [2012] ont proposé un modèle où ils considèrent une compétition entre deux processus dynamiques caractérisés par des « taux de réactions » différents : un taux de dissociation d’un lien microscopique k'_D , proportionnel à $k_D \exp\left(\frac{f\delta}{k_B T}\right)$ (où k_D est le taux de dissociation en l’absence de contrainte, f la force à laquelle est soumis un lien, δ la portée de l’interaction, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue) et un taux d’association k_A . Lorsqu’un lien se casse, la charge est répartie sur les autres liens du « fil » (figure 7.3). Ainsi, deux cas peuvent se présenter : le lien se reforme et le fil reste intact ou les autres liens cassent avant que le premier ne se reforme et le gel se fluidifie. Deux régimes sont donc attendus :

- $k_A \ll k'_D$ (c’est-à-dire σ « élevé ») : la rupture d’un lien n’est jamais suivie par une ré-association et le gel va être fluidifié à une vitesse qui dépend de la rupture du premier lien puisque les suivants vont suivre en cascade (la force appliquée à chaque lien augmentant à chaque rupture)
- $k_A \gg k'_D$ (c’est-à-dire σ « faible ») : la rupture d’un lien est presque toujours

suivie par sa ré-association. Ainsi, pour que le gel puisse se fluidifier, il faut que tous les liens d'un fil cassent de façon simultanée. Ce processus coopératif est donc bien plus lent que dans le cas précédent.

La contrainte σ_C pour laquelle on passe d'un régime à l'autre est proportionnelle à $\ln(k_A/k_D)$. Ainsi, les auteurs prédisent et observent deux régimes différents selon que la contrainte σ appliquée est supérieure ou inférieure à σ_C . Ces deux régimes sont exponentiels et les données expérimentales de la figure 7.2 confirment ce modèle. De plus, le modèle prédit que le temps de rupture du gel dépend fortement de sa structure (à constituant fixé) et en particulier du nombre moyen de liens par fil n et la densité surfacique de fils ρ_0 . Les auteurs montrent enfin qu'en imposant un précisaillement à un faible taux de cisaillement afin de forcer des réarrangements dans la structure, les résultats expérimentaux sont compatibles avec des mêmes k_A et k_D indépendamment du précisaillement mais que les paramètres n et ρ_0 dépendent du précisaillement. Ce résultat est cohérent avec l'idée que les interactions microscopiques sont les mêmes, mais que la structure a été perturbée.

Toutefois toute l'étude de Sprakel *et al.* [2011] est basée sur le signal rhéologique global et ne peut donc pas décrire en détail le mécanisme conduisant à la fluidification du gel. C'est pourquoi une étude locale de la fluidification est nécessaire

7.2.2 Étude aux ultrasons : mesures locales

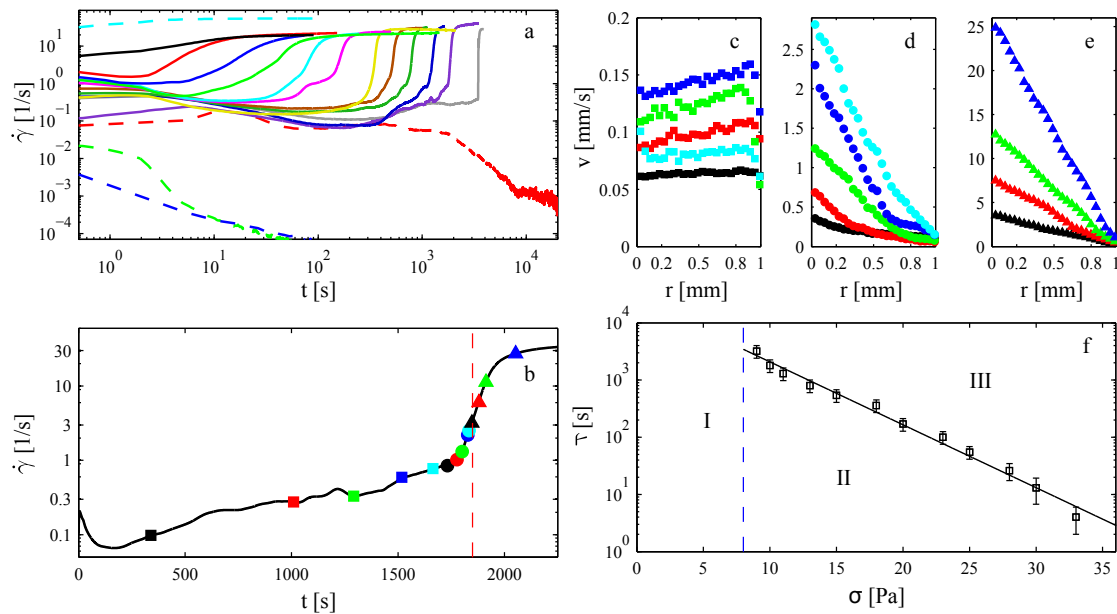


FIGURE 7.4 – Figure extraite de [Gibaud *et al.*, 2010]. Le gel étudié est un gel de noir de carbone à 6%. (a) Évolution du taux de cisaillement en fonction du temps pour différentes contraintes appliquées. (b-e) Évolution au cours du temps du taux de cisaillement et des profils de vitesse pour une contrainte imposée de 10 Pa. Le temps de fluidification est indiqué par la droite rouge en pointillés sur la figure (b). (f) Temps de fluidification en fonction de la contrainte appliquée.

L'étude menée par Gibaud *et al.* [2010] ne concerne que les gels de noir de carbone, mais l'utilisation d'une technique de mesure locale couplée à la mesure rhéologique permet d'étudier plus en détail la transition de fluidification. La figure 7.4 montre les résultats obtenus pour un gel de noir de carbone de concentration 6% en masse. Les figures (b-e) montrent la réponse en taux de cisaillement pour $\sigma = 10$ Pa et l'évolution simultanée des profils de vitesse. La position $r = 0$ correspond ici au rotor et la position $r = e = 1$ mm correspond au stator. Cette convention sera gardée dans la suite du manuscrit. Le mécanisme de fluidification proposé est le suivant :

- le gel est en rotation solide entre les deux parois et le cisaillement est concentré dans des couches de lubrification (■ figure 7.4 (c)),
- l'échantillon commence à être cisailé de façon hétérogène avec une zone fortement cisailée à proximité du rotor et une zone cisailée plus faiblement au niveau du stator (● figure 7.4 (d)),
- le cisaillement est ensuite homogène dans le gap et augmente progressivement (▲) comme on peut le voir sur la figure 7.4 (e).

Le temps de fluidification défini par Gibaud *et al.* [2010] correspond au temps au bout duquel le cisaillement est homogène dans l'échantillon. Son évolution en fonction de la contrainte imposée est présentée sur la figure 7.4 (f). Les auteurs observent une décroissance exponentielle du temps de fluidification avec la contrainte imposée tant que la contrainte est supérieure à 7 Pa : $\tau \sim \exp(-\sigma/\sigma_0)$. Nous avons poursuivi cette étude plus en détails.

7.3 Influence du choix du temps de fluidification

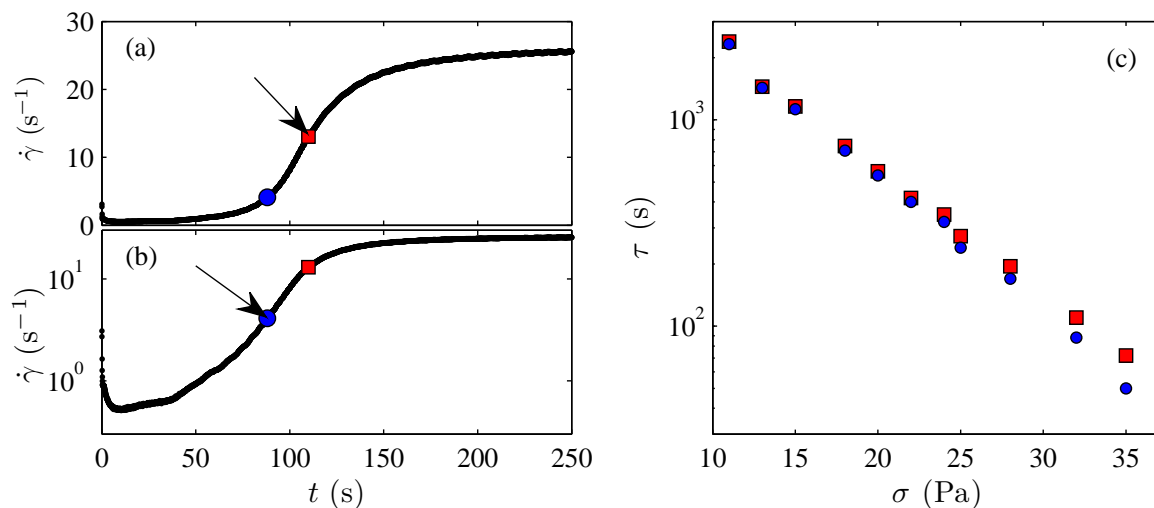


FIGURE 7.5 – Exemple d'évolution du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction du temps en échelle linéaire (a) et semi-logarithmique (b). (■) indique la position du point d'inflexion sur la courbe en échelle linéaire et (●) sur la courbe en échelle semi-logarithmique. (c) Évolution en fonction de la contrainte des temps de fluidification mesurés des deux façons (■) en linéaire et (●) en semi-logarithmique).

La première question que nous nous sommes posés concerne l'influence de la méthode de mesure du temps de fluidification lorsque celui-ci est estimé à partir des mesures rhéologiques du taux de cisaillement $\dot{\gamma}(t)$. En particulier la position du point d'inflexion change selon que l'on considère la courbe en échelle logarithmique, semi-logarithmique ou linéaire. Les premières mesures que nous avons effectuées prenaient en compte le point d'inflexion de la courbe en échelle linéaire alors que certains résultats préliminaires de Gibaud *et al.* [2010] étaient obtenus en échelle semi-logarithmique. Nous avons comparé les temps de fluidification donnés par ces deux méthodes sur l'exemple d'un gel de noir de carbone à 6% en géométrie lisse. Sur les figures 7.5 (a) et (b), on peut voir que le temps de fluidification déduit du point d'inflexion en échelle semi-logarithmique est inférieur à celui obtenu en échelle linéaire. Puisque les lois attendues sont des exponentielles décroissantes, ce protocole de mesure a peu d'influence sur les points mesurés aux temps longs ($\tau > 500$ s environ) comme on peut le vérifier sur la figure 7.5 (c). En revanche, la différence est notable sur les temps courts et engendre un léger biais.

Toutefois, ce biais est du même ordre de grandeur que les barres d'erreur pour les temps courts et négligeable pour les temps longs. Il reste néanmoins nécessaire de l'avoir à l'esprit puisqu'il s'agit d'un biais systématique et pas d'une erreur aléatoire. Dans la suite, nous considérerons le point d'inflexion en coordonnées linéaires pour estimer le temps de fluidification à partir de la courbe de rhéologie (ce qui est justifié par l'accord avec les mesures aux ultrasons comme nous le vérifierons sur la figure 7.13 au paragraphe 7.6).

7.4 Influence du sens de précisaillement

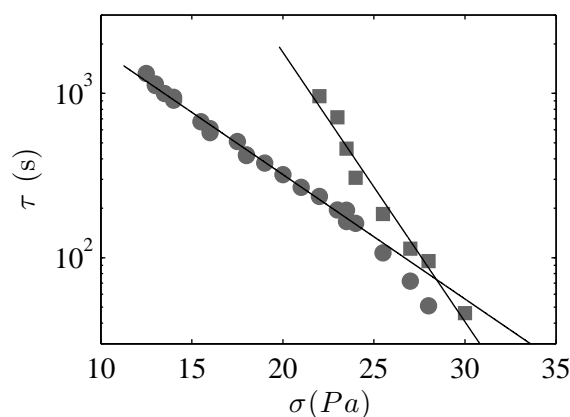


FIGURE 7.6 – Temps de fluidification τ en fonction de la contrainte σ appliquée pour un gel de noir de carbone à 6% avec un précisaillement à $+1000 \text{ s}^{-1}$ (protocole 4, ■) et à -1000 s^{-1} (protocole 3, ●) en géométrie rugueuse. τ est estimé à partir des mesures rhéologiques en considérant le point d'inflexion de $\dot{\gamma}(t)$ en échelle linéaire

Au début de chaque expérience, le gel de noir de carbone est précisaillement à $+1000 \text{ s}^{-1}$ (pendant 20 s), puis -1000 s^{-1} (pendant 20 s) pour effacer la mémoire des expériences

précédentes. On mesure alors G' et G'' à 1 Hz avec une amplitude de 2 Pa pendant 300 s afin de vérifier que l'état du gel est le même avant chaque mesure (autrement dit qu'il n'y a pas de vieillissement de l'échantillon). Le contrainte constante est appliquée juste après dans le sens « positif », c'est à dire dans le même sens que le précisaillement à $+1000 \text{ s}^{-1}$.

Nous avons constaté que les résultats étaient très différents si le sens du précisaillement est inversé (c'est à dire -1000 s^{-1} puis $+1000 \text{ s}^{-1}$ et enfin la contrainte dans le sens « positif »). Nous avons réalisé une série de mesures à différentes contraintes pour plusieurs protocoles différents :

1. $+1000 \text{ s}^{-1}$ (20 s) ; -1000 s^{-1} (20 s) ; mesure de G' et G'' à 1 Hz et 2 Pa (300 s) puis on applique une contrainte positive.
2. -1000 s^{-1} (20 s) ; $+1000 \text{ s}^{-1}$ (20 s) ; mesure de G' et G'' à 1 Hz et 2 Pa (300 s) puis on applique une contrainte positive.
3. -1000 s^{-1} (20 s) ; mesure de G' et G'' à 1 Hz et 2 Pa (300 s) puis on applique une contrainte positive.
4. $+1000 \text{ s}^{-1}$ (20 s) ; mesure de G' et G'' à 1 Hz et 2 Pa (300 s) puis on applique une contrainte positive.
5. $+1000 \text{ s}^{-1}$ (20 s) ; mesure de G' et G'' à 1 Hz et 2 Pa (300 s) puis on applique une contrainte négative.

Les protocoles 1 et 3 d'une part, et 2 et 4 d'autre part donnent les mêmes temps de fluidification. Ainsi, on peut conclure que seul le dernier précisaillement est important. Le protocole 3 et le 5 donnent les mêmes résultats, ce qui veut dire que les différences observées sur la figure 7.6 ne viennent pas d'un biais induit par le rhéomètre qui se comporterait de façon différente dans le sens « positif » ou « négatif ». Enfin, les protocoles 1, 3 et 5 conduisent à des résultats très différents de ceux obtenus lorsque l'on suit les protocoles 2 et 4. Les résultats sont présentés sur la figure 7.6. Lorsque la contrainte et le précisaillement sont appliqués dans le même sens, la fluidification du gel est plus longue à intervenir pour une même contrainte imposée que lorsque le précisaillement et la contrainte sont appliqués dans deux sens différents. De plus, l'évolution du temps de fluidification τ en fonction de la contrainte est aussi plus « raide » lorsque la contrainte et le précisaillement sont appliqués dans le même sens. Autrement dit, si on réalise un ajustement par une loi exponentielle $\tau = \tau_0 \exp(-\sigma/\sigma_0)$, la contrainte caractéristique σ_0 est plus faible et le paramètre τ_0 est plus élevé dans le cas où la contrainte et le précisaillement sont dans le même sens. Dans le cas du précisaillement dans le même sens, $\sigma_0=2,6 \text{ Pa}$ et $\tau_0=3,4 \times 10^6$ et dans le cas où les deux sont dans un sens différent $\sigma_0=5,7 \text{ Pa}$ et $\tau_0=1,0 \times 10^4$.

Ce résultat n'est pas très surprenant puisque le temps de fluidification dépend fortement de la structure initiale du gel [Lindström *et al.*, 2012]. Toutefois, le « sens » de cisaillement n'intervient pas dans le modèle développé par Lindström *et al.* [2012] ce qui est normal puisqu'ils supposent que le système est dans un état isotrope. Ainsi, les résultats présentés figure 7.6 indique que la structure du gel induite par le précisaillement est anisotrope et soutient mieux les contraintes lorsqu'elles sont appliquées dans le même sens que le précisaillement. Pour toutes les expériences présentées dans ce chapitre et le suivant, nous avons utilisé le protocole 1.

7.5 Résultats

7.5.1 Reproductibilité

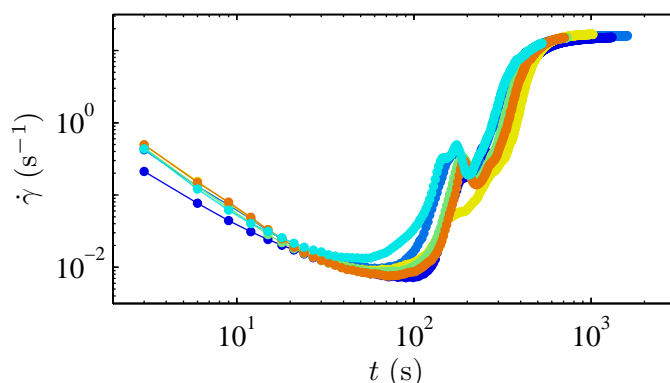


FIGURE 7.7 – Taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction du temps pour un gel de noir de carbone à 8% soumis à une contrainte de 60 Pa en géométrie lisse. Les différentes courbes correspondent à six réalisations différentes de l'expérience dans les mêmes conditions expérimentales et sur le même échantillon. Elles permettent d'estimer la dispersion des résultats.

Les lois exponentielles trouvées suggèrent un phénomène activé. La rupture du gel comporte donc une composante aléatoire. Ainsi dans ce genre d'expérience, il est indispensable de s'intéresser à la reproductibilité des résultats qui n'est pas uniquement due aux incertitudes expérimentales mais qui est surtout liée à la nature statistique du phénomène étudié. La figure 7.7 présente l'évolution du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ mesuré par le rhéomètre en fonction du temps dans le cas d'un gel de noir de carbone de concentration 8% soumis à une contrainte de cisaillement de 60 Pa. Ces différentes expériences conduisent à une mesure du temps de fluidification de $\tau = 420 \pm 50$ s. Ainsi les « barres d'erreurs » typiques sur ce genre d'expérience correspondent à environ $\pm 10\%$.

7.5.2 Mesures rhéologiques à différentes contraintes

Les résultats des mesures rhéologiques du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction du temps à différentes contraintes σ pour un gel de noir de carbone à 8% sont présentés sur les figures 7.8 (géométrie lisse) et 7.9 (géométrie rugueuse). Les courbes sont tracées en coordonnées logarithmiques pour avoir une vue d'ensemble des différentes expériences.

Les différences entre les mesures obtenues en géométrie lisse et en géométrie rugueuse seront décrites de façon plus détaillée au paragraphe 7.7 (page 126). De façon générale, le gel est d'abord cisailé avec un taux $\dot{\gamma}$ qui décroît lentement au cours du temps, puis, le taux de cisaillement augmente brutalement et l'échantillon devient fluide. Le temps τ au bout duquel l'échantillon devient fluide augmente lorsque la contrainte décroît comme l'on s'y attend.

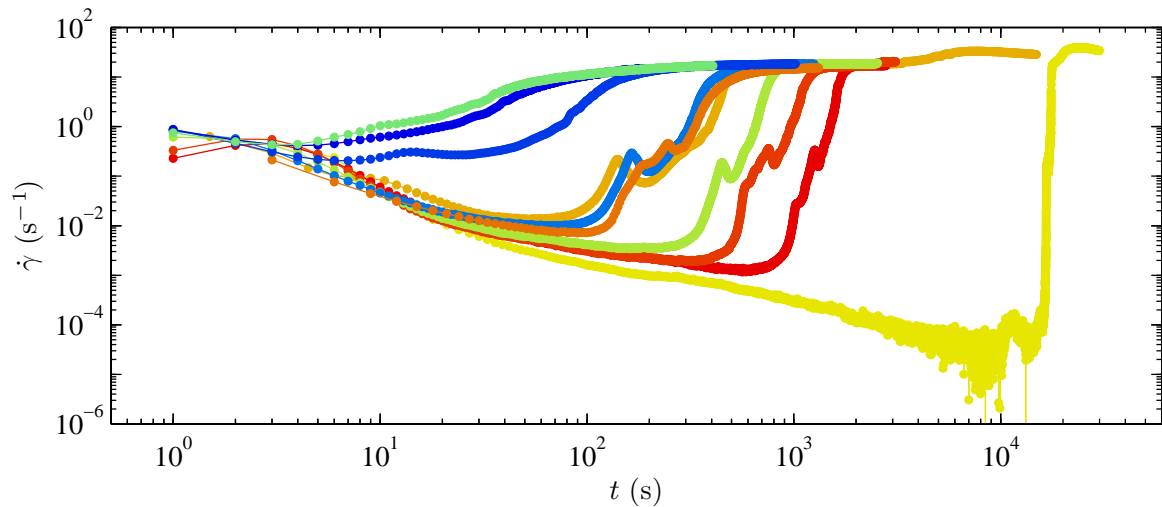


FIGURE 7.8 – Évolution du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction du temps pour des gels de noir de carbone à 8% en géométrie lisse pour différentes contraintes. Les contraintes valent de droite à gauche : 45 ; 47 ; 50 ; 52 ; 53 ; 55 ; 60 ; 65 ; 70 et 75 Pa.

7.5.3 Évolution des profils de vitesse au cours du temps

Nous présentons ici sur deux exemples typiques l'évolution des profils de vitesse au cours de la fluidification en géométrie lisse et en géométrie rugueuse. Une discussion détaillée de l'influence des conditions aux limites est proposée au paragraphe 7.7 (page 126).

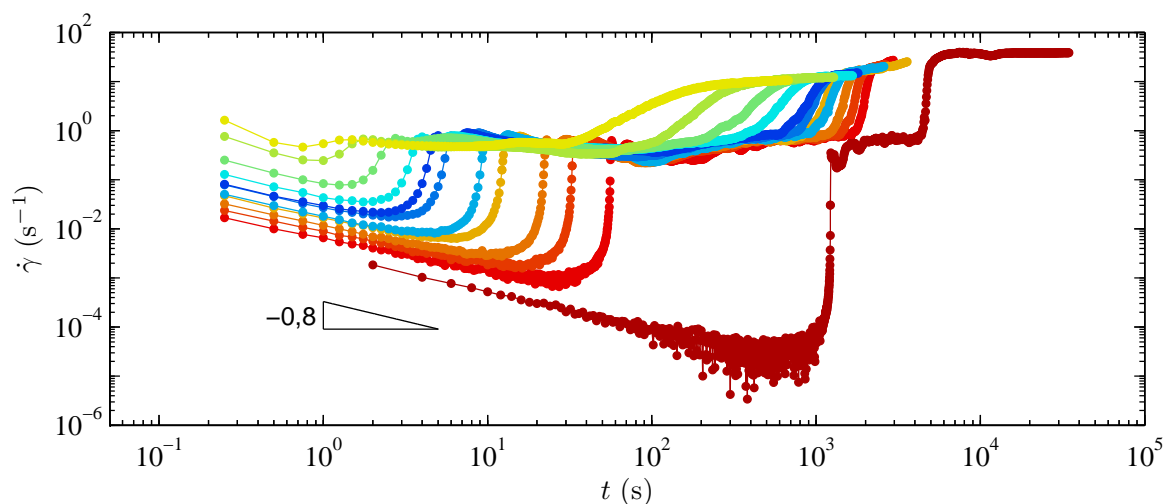


FIGURE 7.9 – Évolution du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction du temps pour des gels de noir de carbone à 8% en géométrie rugueuse pour différentes contraintes. Les contraintes valent de droite à gauche : 27 ; 35 ; 38 ; 41 ; 45 ; 47 ; 50 ; 52 ; 55 ; 60 ; 70 et 80 Pa.

En géométrie rugueuse

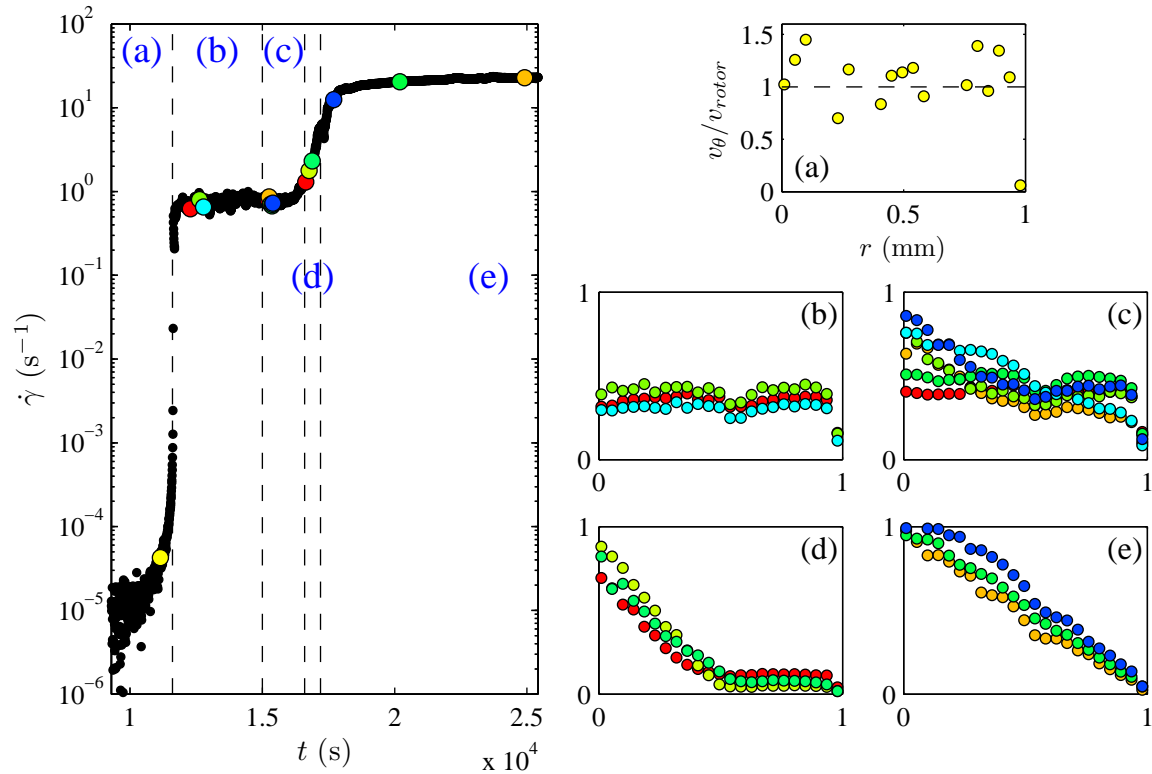


FIGURE 7.10 – Taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction du temps t pour un gel de noir de carbone à 10% soumis à une contrainte de cisaillement de 55 Pa en géométrie rugueuse. Les pointillés séparent 5 zones (a–e) pour lesquelles des profils de vitesse typiques sont tracés à droite. (a) glissement total au stator (?), (b) profil bouchon, glissement au rotor et au stator, (c) fortes fluctuations du profil de vitesse, (d) bande de cisaillement sur une durée courte et (e) profils linéaires.

La figure 7.10 présente l'évolution du taux de cisaillement mesurée par le rhéomètre au cours du temps lors de l'application d'une contrainte de cisaillement de 55 Pa sur un échantillon de noir de carbone de concentration 10% en masse dans une géométrie rugueuse. Les figures 7.10 (a–e) présentent les profils de vitesse obtenus à différents instants au cours de la fluidification et normalisés par la vitesse du rotor. La courbe de rhéologie a été tronquée en dessous de 5000 s pour ne pas écraser les figures, mais elle correspond à celle présentée sur la figure 7.9. Les mesures de rhéologie et de profils de vitesse sont simultanées. Ces données permettent de dégager 5 étapes dans le processus de fluidification.

- a) Le système semble glisser au stator, mais la vitesse est très faible et compte tenu des incertitudes il est difficile de se prononcer. Le taux de cisaillement est extrêmement faible ($\dot{\gamma} < 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)
- b) Le gel glisse à la fois au stator et au rotor et n'est pas cisailé : le profil de vitesse est un profil bouchon. Le cisaillement est concentré dans des couches de

lubrification dont la taille est inférieure à la résolution spatiale de la technique. Le taux de cisaillement a augmenté brutalement de 5 ordres de grandeur entre l'étape (a) et l'étape (b). Pendant l'étape (b), le taux de cisaillement varie peu et suit une évolution légèrement bruitée.

- c) Les profils de vitesse oscillent très rapidement entre un profil bouchon et un profil avec une bande de cisaillement. Le gel glisse toujours au rotor et au stator. L'oscillation est peut-être due à une hétérogénéité de l'écoulement selon θ . Le taux de cisaillement commence à augmenter.
- d) Des bandes de cisaillement se forment : sur la moitié du gap, le gel n'est pas cisailé et glisse faiblement au stator alors que la partie du gel proche du rotor est cisailée tout en glissant légèrement aussi au rotor. Le taux de cisaillement augmente fortement.
- e) Les profils de vitesse sont linéaires et il n'y a pas de glissement mesurable : le gel est complètement fluidifié et le taux de cisaillement se stabilise à une valeur limite.

En géométrie lisse

La figure 7.11 présente l'évolution du taux de cisaillement mesuré par le rhéomètre au cours du temps lors de l'application d'une contrainte de cisaillement de 16 Pa sur un échantillon de noir de carbone de concentration 6% en masse dans une géométrie lisse. Là encore nous pouvons distinguer 5 étapes différentes :

- a) Le système glisse totalement au stator et tourne en bloc à la vitesse du rotor. Le taux de cisaillement décroît lentement.
- b) Le gel glisse probablement de moins en moins au stator et de plus en plus au rotor, mais il est difficile de mesurer des vitesses aussi faibles. Le taux de cisaillement varie peu et est légèrement bruité.
- c) Les vitesses deviennent mesurables et le profil est un profil bouchon avec un glissement plus important au niveau du rotor qu'au stator. Le taux de cisaillement augmente légèrement.
- d) Les profils de vitesse fluctuent très rapidement et le taux de cisaillement augmente de plus en plus vite.
- e) Les profils de vitesse sont linéaires. Le gel glisse toujours légèrement au niveau du stator et du rotor. Le gel est complètement fluidifié. Le taux de cisaillement atteint une valeur stationnaire.

7.6 Influence de la concentration

Nous avons choisi de faire varier la concentration afin d'étudier l'évolution du comportement des gels de noir de carbone. Nous avons travaillé à des concentrations de 4, 6, 8 et 10 % en masse de noir de carbone. La rhéologie des échantillons utilisés est présentée dans le paragraphe 6.3 (page 109). La figure 7.12 présente l'évolution du taux de cisaillement lors d'expériences à contrainte imposée à différentes concentrations. Les

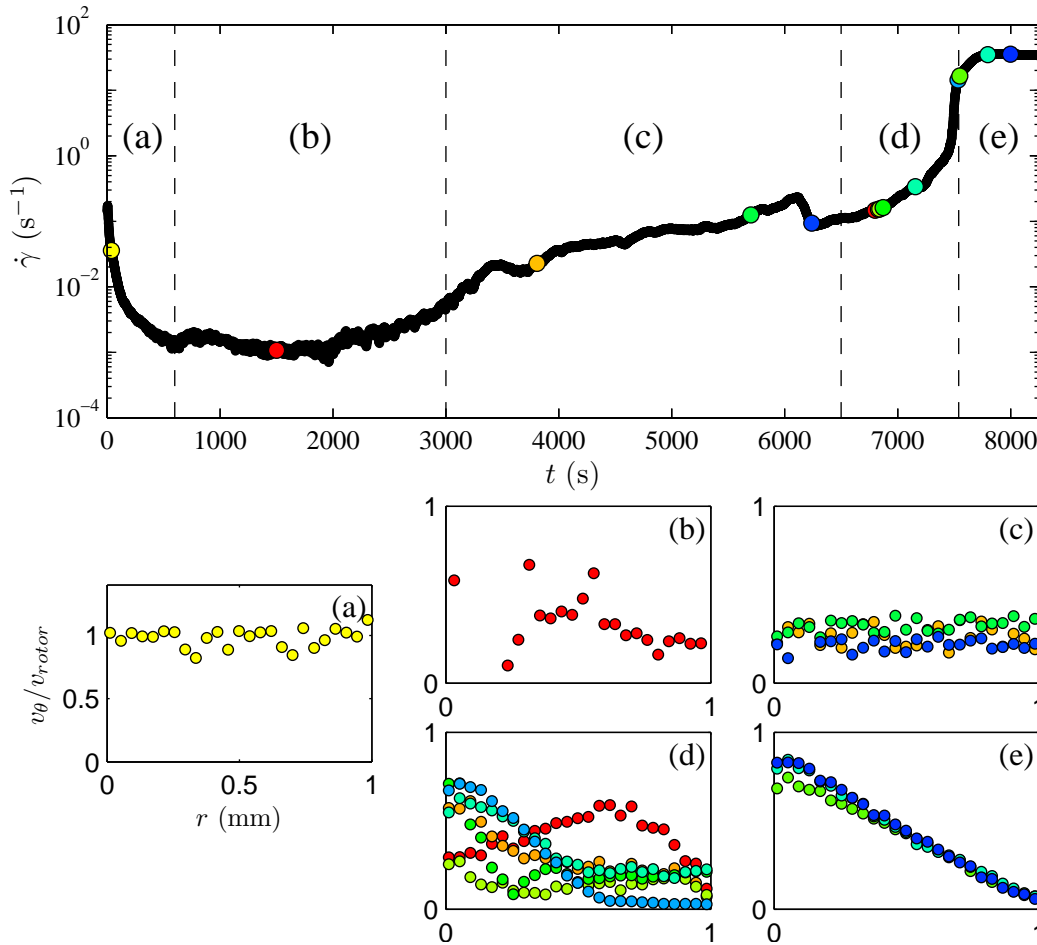


FIGURE 7.11 – Taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction du temps t pour un gel de noir de carbone à 6% soumis à une contrainte de cisaillement de 16 Pa en géométrie lisse. Les pointillés séparent 5 zones (a–e) pour lesquelles des profils de vitesse typiques sont tracés à droite. (a) glissement total au stator, (b) profil bouchon (?), glissement au rotor et au stator, (c) profil bouchon bien résolu, (d) fortes oscillations du profil de vitesse, (e) profils linéaires.

contraintes ont été choisies de façon à ce que le temps de fluidification soit sensiblement identique pour les trois concentrations. Le scénario de fluidification est le même quelle que soit la concentration, ce qui est confirmé par l'étude aux ultrasons.

Nous avons mesuré les temps de fluidification à la fois à partir de la rhéologie et à partir des profils de vitesse. Les données sont présentées sur la figure 7.13 (a). Tout d'abord, les temps mesurés à partir de la rhéologie et ceux mesurés à partir des ultrasons sont toujours cohérents. Ce point permet de concilier les études de Sprakel *et al.* [2011] et de Gibaud *et al.* [2010]. Ensuite, le temps nécessaire pour fluidifier un gel est d'autant plus long que le gel est concentré, ce qui n'est pas très surprenant. Nous avons réalisé un ajustement des courbes par une loi de type $\tau = \tau_0 \exp(-\frac{\sigma}{\sigma_0})$ où τ_0 et σ_0 dépendent de la concentration. L'évolution de σ_0 en fonction de la concentration est présentée sur la figure 7.13 (b). La contrainte σ_0 présente une dépendance en loi de puissance avec la concentration C dans la gamme étudiée. Étant donné que la gamme de concentration

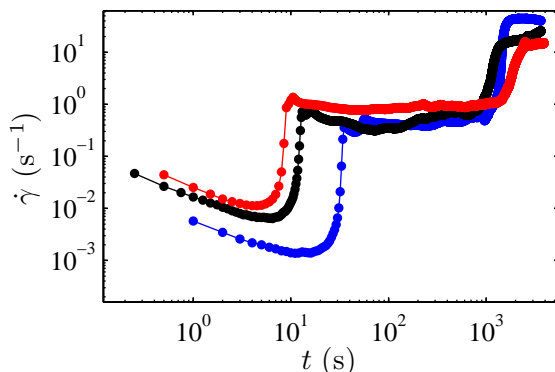


FIGURE 7.12 – Évolution du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction du temps pour des gels de noir de carbone à différentes concentrations et pour différentes contraintes en géométrie rugueuse : 6% à 13 Pa (●) ; 8% à 45 Pa (●) et 10% à 90 Pa (●). Les contraintes ont été choisies pour donner un temps de rupture comparable dans les trois cas.

est faible (moins d'une décade), les données ont aussi été tracées en coordonnées semi-logarithmiques et linéaires afin de montrer qu'une loi de puissance avec un exposant 2,9 décrit mieux le comportement en fonction de la concentration.

Contrairement à Sprakel *et al.* [2011]; Lindström *et al.* [2012], nous n'observons qu'un régime exponentiel qui correspond au cas $k_a \gg k'_D$. Le deuxième régime exponentiel correspond à des temps très courts et nous n'observons pas de points d'inflexion sur la courbe de rhéologie en coordonnées linéaires et les profils de vitesses conduisent à un comportement fluide immédiatement ($t \sim 1$ s).

L'augmentation rapide avec la concentration est probablement liée en grande partie au paramètre n dans le modèle développé par Lindström *et al.* [2012], c'est-à-dire le nombre de liens microscopiques par « fil ». En effet, la probabilité qu'un « fil » se brise décroît très fortement avec le nombre de liens microscopiques puisqu'il est nécessaire que tous les liens cassent de façon simultanée.

7.7 Influence de la rugosité des parois

Il a déjà été observé [Gibaud *et al.*, 2008] que les conditions aux limites peuvent avoir une influence sur la transition solide-liquide induite par le cisaillement sur des gels de laponite. Nous n'avons pas étudié le gel de noir de carbone à 10 % en géométrie lisse car nous nous sommes aperçus à l'aide des ultrasons que le gel n'était quasiment jamais entraîné par notre géométrie.

Une première comparaison entre les géométries lisse et rugueuse peut-être effectuée à partir des données présentées au paragraphe 7.5.3 : nous avons observé que le scénario de mise en écoulement était légèrement différent. Lorsque les conditions aux limites sont lisses, le gel reste solide et est solidaire du rotor dans un premier temps, puis il se met à glisser à la fois au rotor et au stator et le taux de cisaillement diminue. Le taux de cisaillement augmente ensuite, mais le gel glisse toujours aux deux parois. Le fluide passe ensuite par un état où les profils de vitesse changent rapidement entre des profils

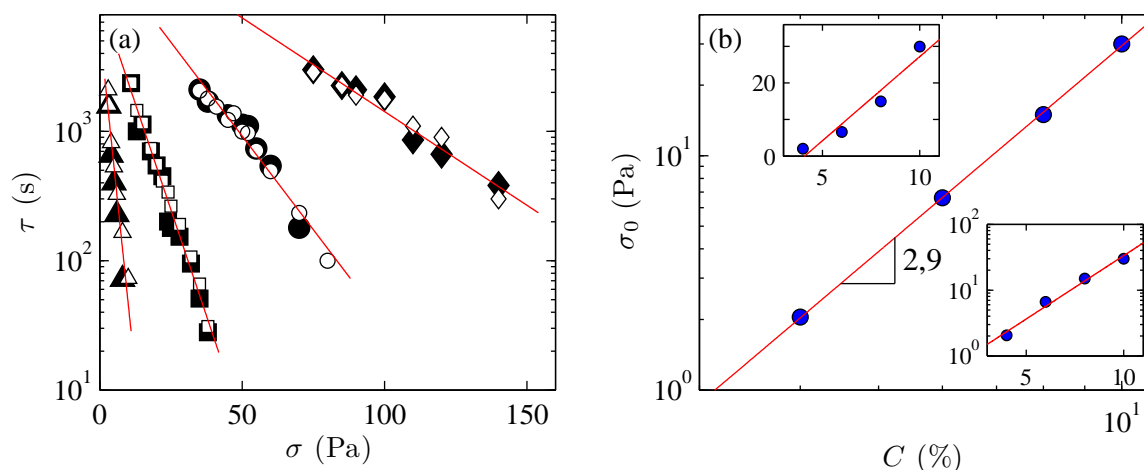


FIGURE 7.13 – (a) Temps de fluidification en fonction de la contrainte pour des gels de noir de carbone de concentration C : 4% (▲) ; 6% (■) ; 8% (●) et 10% (◆) en géométrie rugueuse. Les symboles pleins correspondent aux temps mesurés à partir des profils de vitesse et les symboles vides aux temps déduits de la rhéologie. Les droites rouges correspondent à des ajustements par une loi de type $\tau = \tau_0 \exp(-\frac{\sigma}{\sigma_0})$. L'évolution du paramètre σ_0 en fonction de la concentration du gel est présentée sur la figure (b). Les courbes en insert de la figure (b) représentent les mêmes données mais en coordonnées linéaires et semi-logarithmiques.

bouchons et des profils avec des bandes de cisaillement jusqu'à ce que l'écoulement devienne homogène avec un léger glissement aux deux parois. En géométrie rugueuse, le scénario change légèrement. On observe un régime avec des bandes de cisaillement stables dans le temps. Une région solide (glisse au stator) coexiste avec une région cisailée (glisse au rotor).

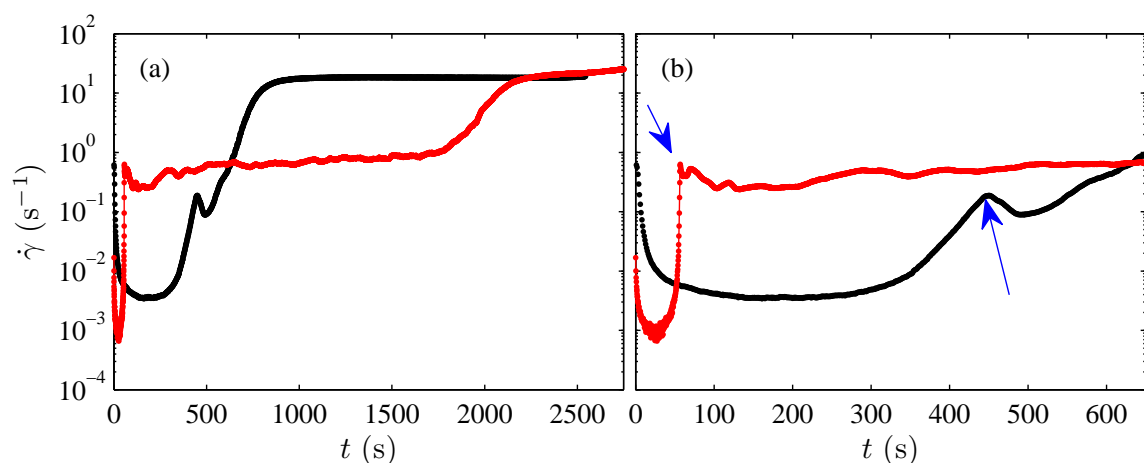


FIGURE 7.14 – Évolution au cours du temps du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour un un gel de noir de carbone à 8% soumis à une contrainte constante de : 53 Pa en géométrie lisse (●) et 35 Pa en géométrie rugueuse (●). La figure (b) est un agrandissement de la figure (a) au début de l'expérience.

Une autre différence apparaît nettement sur la figure 7.14 : en géométrie rugueuse, le taux de cisaillement au début de l'expérience est généralement très faible et évolue peu, puis en un temps très court (au niveau de la première flèche sur la figure 7.14 (b)), le taux de cisaillement augmente de plusieurs ordres de grandeur et le gel glisse aux parois mais n'est pas cisailé en volume. À l'inverse, en géométrie lisse, le taux de cisaillement est plus élevé et varie de façon beaucoup moins brutale. Il y a, en géométrie lisse, un petit décrochement systématique (au niveau de la deuxième flèche sur la figure 7.14 (b)) où le glissement du gel aux parois diminue. Ce décrochement est caractéristique de la géométrie lisse et le gel commence à se fluidifier peu de temps après.

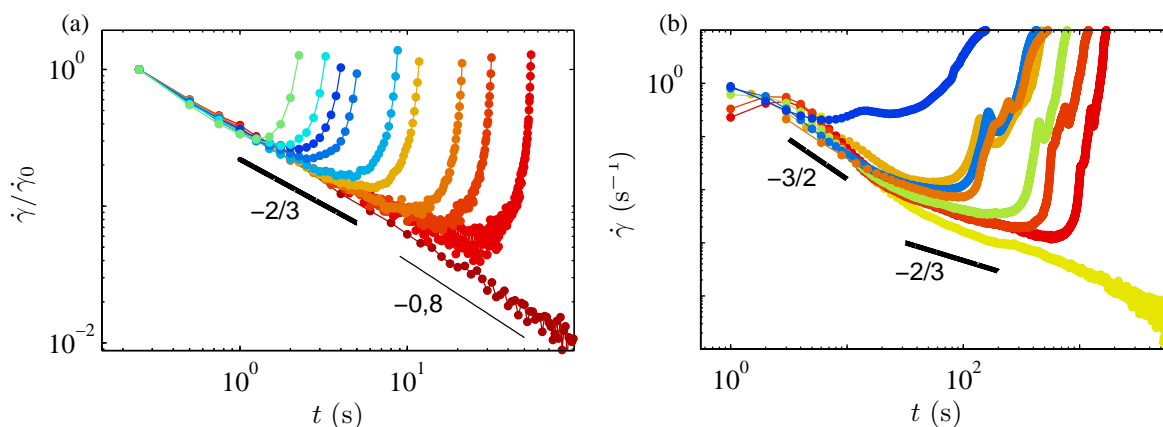


FIGURE 7.15 – Agrandissement des courbes de rhéologie sur la partie décroissante (a) en géométrie rugueuse et (b) en géométrie lisse. Le taux de cisaillement a été normalisé par sa valeur à l'état initial. Les pentes $-2/3$ et $-3/2$ sont indicatives.

Une troisième différence apparaît lorsque l'on s'intéresse au régime initial où le taux de cisaillement diminue. La figure 7.15 présente un agrandissement des courbes de rhéologie sur le début des expériences. Les courbes sont présentées ici en échelle logarithmique. Les pentes $-3/2$ et $-2/3$ sont indicatives. En géométrie rugueuse, la décroissance initiale du taux de cisaillement au cours du temps est assez bien décrite par une loi de puissance avec un exposant $-2/3$ (un ajustement de la courbe obtenue pour la contrainte la plus faible conduit en fait à un exposant $-0,8$ comme indiqué sur la figure 7.9). Ce comportement a été interprété dans les solides cristallins comme une déformation plastique due au mouvement des dislocations appelé « fluage d'Andrade » [Andrade, 1910]. Des décroissances similaires ont aussi été observées dans des matériaux amorphes bien que le mécanisme ne soit pas aussi bien compris que dans les matériaux ordonnés [Miguel *et al.*, 2002, 2008]. Il semble que les conditions qui conduisent à ces lois sont : (a) la possibilité de former un état métastable bloqué et (b) des interactions à longue portée qui peuvent conduire à des mouvements collectifs [Miguel *et al.*, 2002]. Ces conditions peuvent être rencontrées dans des solides mous tels que le noir de carbone. Ce type de décroissance a d'ailleurs déjà été observé dans la fluidification de fluides à seuil, comme par exemple dans des microgels de carbopol en géométrie rugueuse [Divoux *et al.*, 2011a] ou dans des phases hexagonales de tensioactifs [Bauer *et al.*, 2006]. À l'inverse, en géométrie lisse, la décroissance du taux de

cisaillement est mal décrite par des lois de puissances. En effet, dans ce cas, le taux de cisaillement mesuré par le rhéomètre est principalement dû au glissement aux parois et on ne sonde probablement pas la plasticité du matériau mais son interaction avec la paroi.

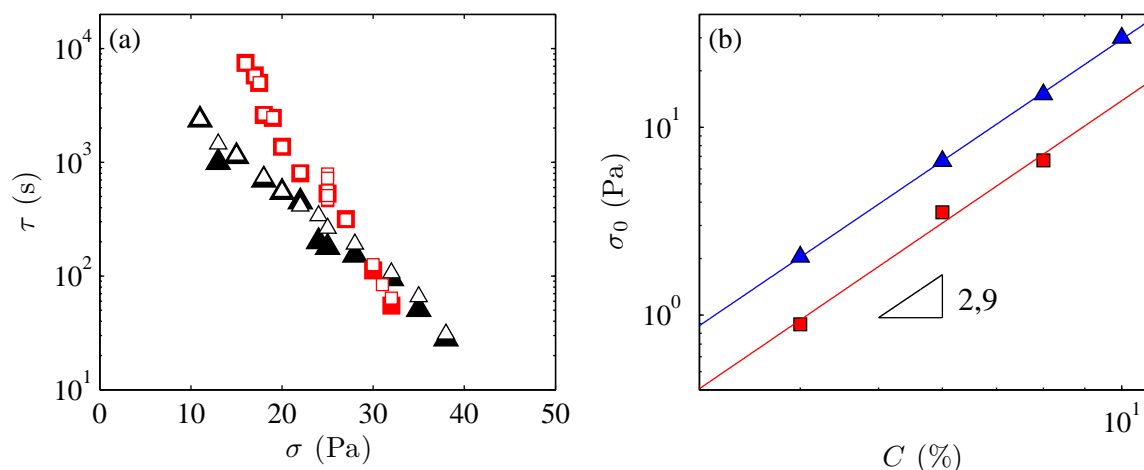


FIGURE 7.16 – (a) Évolution du temps de fluidification en fonction de la contrainte appliquée pour des conditions aux limites rugueuses (▲) et lisses (■) pour un gel de noir de carbone de concentration $C = 6\%$. Les symboles pleins correspondent aux temps mesurés à partir des profils de vitesse et les symboles vides aux temps déduits de la rhéologie. (b) Évolution de la contrainte caractéristique σ_0 en fonction de la concentration pour les conditions aux limites rugueuses (▲) et lisses (■).

Enfin, le temps de fluidification τ évolue de façon plus « raide » avec la contrainte appliquée en géométrie lisse qu'en géométrie rugueuse comme on peut le constater sur la figure 7.16 (a). De façon plus quantitative, cela signifie que le paramètre σ_0 de l'ajustement par une loi exponentielle de la forme $\tau = \tau_0 e^{-\sigma/\sigma_0}$ est plus faible dans le cas de parois lisses que dans le cas de parois rugueuses. L'évolution du paramètre σ_0 en fonction de la concentration pour les deux conditions aux limites est présentée sur la figure 7.16 (b). Il est intéressant de noter que l'exposant est le même en géométrie lisse et en géométrie rugueuse.

Les modèles tels que celui développé par Lindström *et al.* [2012] ne prennent pas en compte l'influence des parois et la possibilité pour le gel de glisser tout en restant solide. Étant donné que le comportement de la fluidification change avec les conditions aux limites comme nous l'avons vu sur la figure 7.16 (b), il convient de n'appliquer le modèle que dans les cas où le gel accroche aux parois.

7.8 Homogénéité spatiale

On peut aussi se poser la question de l'homogénéité du processus de fluidification selon la hauteur de la cellule de Couette. En effet, l'étude est pour le moment résolue en espace selon la direction r , mais ni selon z ni selon θ . Les particules de noir de carbone sont plus denses que l'huile et il est donc possible que la concentration ne

soit pas parfaitement homogène dans la hauteur de la géométrie de Couette, ce qui pourrait conduire à une fluidification hétérogène selon la direction verticale z . Nous avons réalisé une étude préliminaire en translatant notre système de mesure selon z au cours de l'expérience (voir le paragraphe 6.2.7).

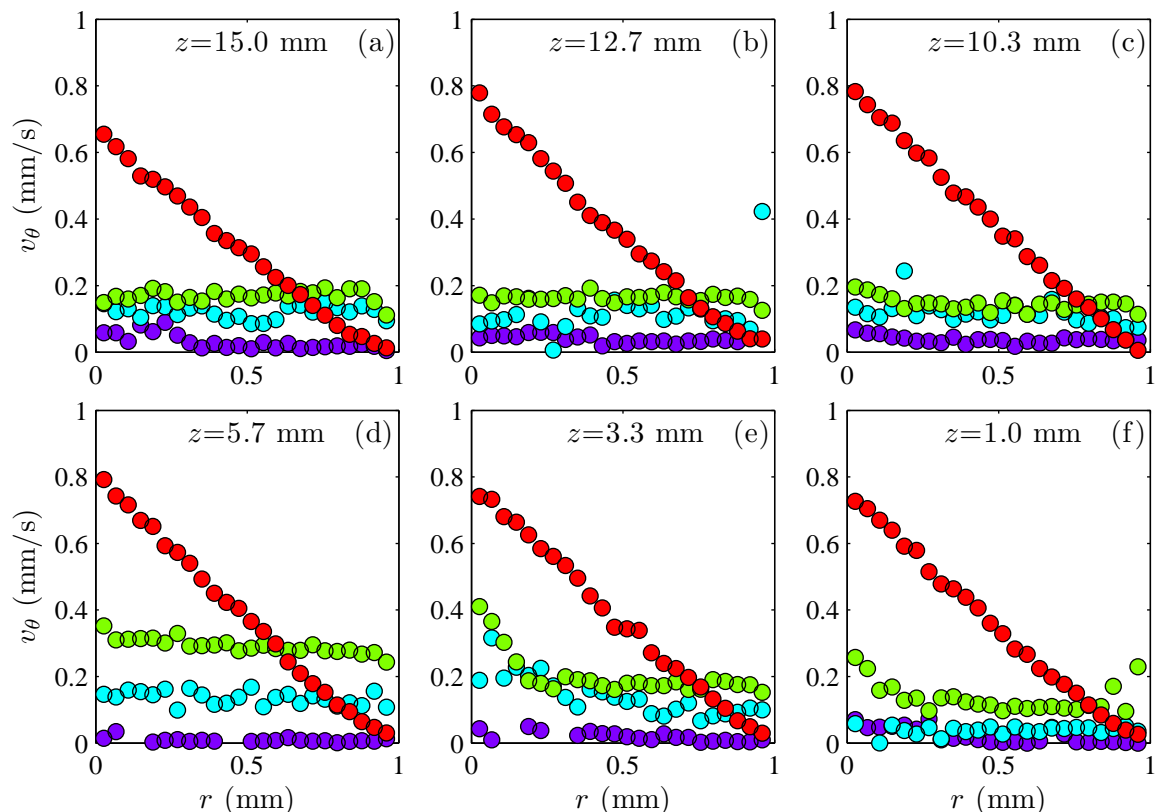


FIGURE 7.17 – Profils de vitesse normalisés par la vitesse du rotor et mesurés lors de l'application d'une contrainte de cisaillement de 20 Pa sur un gel de noir de carbone à 6% en masse en géométrie lisse. Les différentes figures (a–f) correspondent à différentes altitudes z et les couleurs correspondent à différents instants : 20 s (●) ; 1000 s (●) ; 1900 s (●) et 2100 s (●).

La figure 7.17 présente des profils de vitesse obtenus à différentes altitudes au cours d'une expérience dans laquelle un gel de noir de carbone est soumis à une contrainte de cisaillement de 20 Pa en géométrie lisse. Les différentes couleurs correspondent à différents instants au cours de l'expérience et les différentes figures correspondent à différentes altitudes l'origine $z = 0$ étant prise en bas de la cellule de Couette. Le système de mesure est translaté du haut vers le bas et un profil de vitesse est réalisé à chaque altitude. Une fois le bas de la cellule de Couette atteint, le système de mesure est ramené à sa position de départ. Il faut entre 30 s (lorsque les vitesses sont élevées) et 90 s (lorsque les vitesses sont faibles¹) pour revenir à la même position en z . Les profils de vitesse obtenus aux différentes altitudes ne sont donc pas simultanés. Les

1. La différence de temps vient du temps mis pour réaliser un profil de vitesse qui est d'autant plus long que les vitesses sont faibles comme cela a été expliqué au paragraphe 6.2.6 (page 107).

résultats présentés sur la figure 7.17 indiquent un scénario de fluidification quasiment homogène selon la hauteur de la géométrie (dans la limite de la résolution temporelle).

7.9 Bilan des expériences de fluage

Nous avons vu que la transition d'un état solide vers un état liquide lorsque l'on applique une contrainte n'est pas instantanée pour les gels de noir de carbone. Le temps mis pour mettre en écoulement complètement le gel est d'autant plus grand que la contrainte appliquée est faible ou que la concentration du gel est élevée. Toutefois, quelle que soit la concentration ou la contrainte, la manière dont le gel se met à couler est la même. Ce scénario change légèrement en fonction de la rugosité des parois utilisées. En particulier, dans un premier temps il est possible de distinguer un régime de déformation plastique en géométrie rugueuse alors que la déformation est dominée par le glissement en géométrie lisse. Nous avons aussi vu que le sens dans lequel le gel est précisailé est important. Il serait intéressant de voir s'il est possible de raffiner le modèle proposé par Lindström *et al.* [2012] afin de comprendre quelle est l'anisotropie induite par le précisaillement. Enfin, nous avons mené une étude préliminaire qui suggère que cette fluidification apparaît de façon quasiment homogène dans la géométrie de Couette. Il serait intéressant de mener cette étude à l'aide d'un dispositif réellement bi-dimensionnel permettant d'obtenir les profils de vitesse à différentes altitudes de façon simultanée.

Chapitre 8

Fluidification sous contrainte oscillante

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 8.1 | État de l'art | 134 |
| 8.2 | Difficulté à réaliser des protocoles LAOS | 135 |
| 8.2.1 | Problème à basse fréquence ou à grande amplitude | 135 |
| 8.2.2 | Expérience à contrainte oscillante imposée | 136 |
| 8.3 | Scénario de fluidification sous contrainte oscillante | 137 |
| 8.4 | Étude fréquentielle | 140 |
| 8.5 | Influence des conditions aux limites | 141 |
| 8.6 | Influence de la concentration | 142 |
| 8.7 | Bilan | 144 |

8.1 État de l'art

Ainsi que nous l'avons vu au paragraphe 6.1 (page 100), certains solides fragiles peuvent être fluidifiés lorsqu'ils sont soumis à une contrainte supérieure à leur contrainte seuil. Il peut être intéressant de considérer une sollicitation non pas constante comme nous l'avons fait dans le chapitre précédent, mais oscillante. En effet, les matériaux sont fréquemment sujets à de telles sollicitations. On peut citer par exemple les variations très lentes de température (journalières ou saisonnières) qui entraînent des efforts et peuvent conduire à des ruptures. Les vibrations mécaniques liées à l'environnement d'un matériau sollicitent aussi ce matériau de façon oscillatoire, à des fréquences plus élevées que les variations de température. Il est donc légitime de se demander si un matériau soumis à une contrainte de cisaillement oscillante se fluidifie de la même façon que lors de l'application d'une contrainte constante. De plus, d'un point de vue plus fondamental, osciller à fréquence fixée permet d'introduire un temps caractéristique qui peut permettre de sonder les temps propres du système étudié.

Ce type d'approche où la fréquence de sollicitation joue un rôle important qui est observé à l'aide de mesure locale a déjà été employé sur un système très différent : des solutions de polymères enchevêtrés [Tapadia *et al.*, 2006]. Les auteurs ont constaté grâce à une visualisation directe que l'enchevêtrement des polymères est hétérogène lorsque la fréquence de sollicitation est plus grande que le taux auquel les chaînes relaxent. Ainsi, pour notre étude des fluides à seuil, il peut aussi être intéressant d'étudier le comportement local de la rupture en fonction de la fréquence.

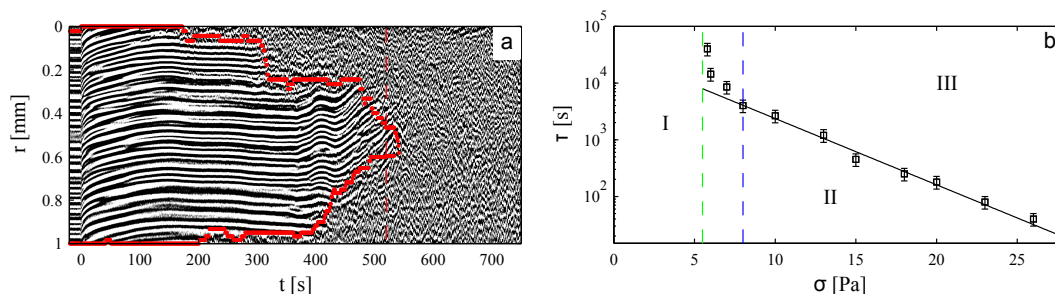


FIGURE 8.1 – Figures extraites de [Gibaud *et al.*, 2010]. (a) Diagramme spatiotemporel avec une fréquence d'échantillonnage égale à celle de l'oscillation de la contrainte. Les lignes rouges indiquent la zone solide dont la largeur décroît au cours du temps. (b) Temps de fluidification en fonction de l'amplitude de la contrainte oscillante à une fréquence de 1 Hz.

Nous nous intéressons ici au comportement d'un solide soumis à une contrainte oscillante $\sigma(t) = \sigma_A \sin(2\pi f t)$ où σ_A est l'amplitude en contrainte de la sollicitation et f sa fréquence. L'amplitude de la contrainte σ_A sera simplement notée σ dans la suite. Gibaud *et al.* [2010] ont étudié le comportement de gels de noir de carbone soumis à une contrainte oscillante et ont mis en place le protocole suivant pour mesurer le temps mis par l'échantillon pour se fluidifier : une impulsion ultrasonore est envoyée régulièrement à une fréquence égale à celle de la contrainte oscillante et le signal rétro-diffusé est enregistré et tracé sous forme d'un diagramme spatiotemporel. Un exemple de diagramme spatiotemporel est présenté sur la figure 8.1 (a). Dans le cas d'un solide

élastique, le champ de déformation est exactement le même à l'instant t et à l'instant $t + T$ où $T = \frac{1}{f}$ est la période du signal de contrainte imposée. Les agents de contraste acoustique étant piégés dans la structure du gel, le signal mesuré est donc le même à t et à $t + T$ lorsque le gel présente un comportement solide. À l'inverse, lorsque le gel se fluidise, les billes ne sont plus piégées et peuvent se déplacer dans le matériau notamment sous l'effet de leur propre poids : le signal ne reste donc plus corrélé sur des temps longs devant T . Sur la figure 8.1 (a), une zone solide de la largeur du gap est présente pendant environ 200 s. Le signal n'est ensuite corrélé d'une impulsion à l'autre qu'au milieu du gap : les zones situées près des parois sont fluides et il reste un gel solide au milieu qui s'érode progressivement. L'échantillon est entièrement liquide au bout de 500 s. Le diagramme spatiotemporel permet donc aux auteurs de définir un temps de mise en écoulement. La figure 8.1 (b) présente l'évolution de ce temps τ nécessaire pour fluidifier entièrement l'échantillon en fonction de l'amplitude de la contrainte imposée à une fréquence de 1 Hz. Le temps τ décroît exponentiellement avec l'amplitude de la contrainte imposée et semble présenter une divergence pour des contraintes faibles (vers 5 Pa).

Nous avons choisi de prolonger l'étude de Gibaud *et al.* [2010]. Comme nous l'avons dit précédemment, le fait de travailler à une fréquence fixée permet d'introduire un temps caractéristique. Il est donc intéressant de travailler à différentes fréquences afin de tester un éventuel couplage avec les temps propres du matériau. Nous avons toutefois été confronté à une limitation importante due au rhéomètre comme cela sera expliqué au paragraphe 8.2. Comme nous l'avons vu au paragraphe 6.2.3, la surface des outils utilisés peut avoir une influence très grande. Nous avons donc fait varier la rugosité des parois afin de voir la manière dont le gel passe de l'état solide à l'état liquide. Enfin, la transition étant a priori due à la rupture de liens microscopiques, elle dépend donc de l'arrangement de la microstructure et donc en particulier de la concentration en noir de carbone. C'est pourquoi nous présentons dans la suite des résultats en variant systématiquement la concentration et les conditions aux limites.

8.2 Problèmes présentés par les oscillations de grande amplitude

Nous avons réalisé l'étude en fréquence du comportement des gels de noir de carbone soumis à une contrainte oscillante de la forme $\sigma(t) = \sigma \sin(2\pi f t)$. Nous avons donc réalisé des expériences à différentes amplitudes de contrainte σ_A et pour des fréquences variant entre 0,01 Hz et 5 Hz.

8.2.1 Problème à basse fréquence ou à grande amplitude

Pour des contraintes oscillantes à basse fréquence, il est apparu que l'amplitude de la contrainte mesurée par le rhéomètre (Anton-Paar MCR301) n'est pas exactement égale à la contrainte de commande, et ce plus particulièrement au moment où le matériau commence à se fluidifier. Ce phénomène est illustré sur la figure 8.2. La contrainte que le rhéomètre devrait imposer est indiquée en pointillés et les points bleus sont les points de mesure. La courbe verte en trait plein représente l'évolution de l'amplitude du taux

de cisaillement $\dot{\gamma}$. Le rhéomètre impose d'autant plus mal la contrainte que le taux de cisaillement change rapidement, c'est-à-dire que le matériau change de comportement rapidement. Dans le cas présenté sur la figure 8.2, l'écart entre la valeur effectivement mesurée et la consigne peut atteindre 10%.

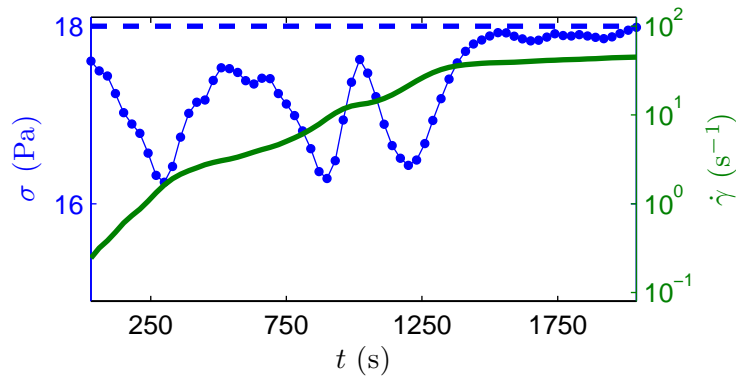


FIGURE 8.2 – Évolution de la contrainte (courbe bleue) et de la déformation lors d'une expérience à 0.2 Hz dans un gel de noir de carbone à 6%. L'amplitude de la contrainte que le rhéomètre doit appliquer est 18 Pa (en pointillés).

Nous avons été très surpris puisque le rhéomètre impose parfaitement la contrainte et en une fraction de seconde dans le cas d'une contrainte constante. De plus, nous avons utilisé les sorties analogiques du rhéomètre afin de visualiser la contrainte et la déformation au cours du temps et non plus seulement les amplitudes maximales. Nous avons alors constaté que la contrainte n'est pas toujours sinusoïdale. Une explication de ce problème est donnée au paragraphe suivant.

8.2.2 Expérience à contrainte oscillante imposée

Pour réaliser des expériences à déformation imposée avec un rhéomètre à contrainte imposée, une technique appelée DSO (direct strain oscillation) a été développée pour permettre de réaliser des oscillations de grande amplitude (LAOS, « Large Amplitude Oscillatory Shear » en anglais) dans le domaine non linéaire [Läuger et Stettin, 2010]. Cette méthode consiste simplement à utiliser la position instantanée lors de la rétroaction au lieu d'attendre une oscillation complète avant d'ajuster la contrainte. Lorsqu'un rhéomètre n'utilise pas la technique DSO pour des expériences à déformation imposée, deux problèmes peuvent apparaître :

- La réponse du matériau n'est pas linéaire dans la gamme de contrainte explorée et donc l'hypothèse qu'une contrainte sinusoïdale conduit à une déformation sinusoïdale n'est pas valide.
- La réponse du matériau évolue sur des temps courts par rapport à la période du signal imposé et donc le temps caractéristique de la rétroaction est long devant celui de l'évolution du système.

Le MCR-301 que nous avons utilisé ne dispose pas de cette technique DSO. Nous avons réalisé des expériences à contrainte imposée, mais, même dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser une boucle de rétroaction pour commander le rhéomètre puisque

le couple imposé par le moteur sert non seulement à cisailer l'échantillon, mais aussi à mettre en mouvement la géométrie (inertie) et à compenser les frottements. Nous avons constaté grâce aux sorties analogiques que le rhéomètre attendait une oscillation complète avant d'appliquer une rétroaction en fonction de la vitesse de rotation. Ceci explique que sur la figure 8.2 la contrainte imposée par le rhéomètre soit toujours trop faible et ce d'autant plus que le taux de cisaillement varie rapidement dans le temps. En effet, le taux de cisaillement maximum atteint lors d'une oscillation augmente au cours du temps puisque le matériau présent dans le Couette se fluidifie au cours de l'expérience. Ainsi, le couple nécessaire pour mettre en mouvement la géométrie augmente au cours du temps. Le rhéomètre impose un couple total $\Gamma_T = \Gamma_E + \Gamma_I + \Gamma_F$ où Γ_E est le couple appliqué à l'échantillon, Γ_I est le couple inertiel et Γ_F est le couple dû au frottement. Pour appliquer une contrainte à l'échantillon, et donc un couple Γ_E , le rhéomètre doit imposer un couple plus élevé Γ_T en prenant en compte la vitesse mesurée lors de l'oscillation précédente. Le couple inertiel Γ_I à fréquence fixée est une fonction croissante de l'amplitude du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, ainsi, lorsque l'échantillon se fluidifie, le taux de cisaillement augmente : le couple appliqué à l'échantillon diminue donc tant que le couple total n'a pas été ajusté, c'est-à-dire durant une oscillation.

On comprend donc pourquoi la contrainte mesurée est d'autant plus faible que le taux de cisaillement varie rapidement et pourquoi elle reste toujours inférieure à la valeur de la commande dans notre cas. Il est toutefois intéressant de remarquer que les instants où le rhéomètre ne parvient pas à imposer la contrainte correspondent à des changements rapides de comportement du matériau, c'est-à-dire à des instants où sa microstructure doit changer de façon importante. La boucle de rétroaction ayant pour temps caractéristique la période du signal imposé, ce problème est d'autant plus marqué aux basses fréquences. C'est pourquoi nous nous sommes limités à des fréquences supérieures à 0,5 Hz. De plus, la contrainte appliquée à l'échantillon au cours du temps n'est pas parfaitement sinusoïdale pour les mêmes raisons mais ce problème est surtout important lorsque le couple dû à l'inertie est important, c'est-à-dire lorsque les déformations sont importantes. Or le matériau est déjà fluide lorsque les taux de cisaillement sont importants et donc la transition que l'on étudie a déjà eu lieu. Ainsi, malgré cette imperfection du rhéomètre, nous avons pu effectuer des expériences de fluidification sous contrainte oscillante, mais en limitant toutefois la gamme de fréquences explorées.

8.3 Scénario de fluidification sous contrainte oscillante

Un exemple de diagramme spatiotemporel est présenté sur la figure 8.3. Sur cette figure, on peut repérer trois temps importants dans la mise en écoulement du gel : (1) à $\tau_R = 250$ s, le gel se met à glisser au niveau de la paroi du rotor ; (2) à $\tau_S = 450$ s le gel casse alors au niveau de la paroi du stator, le gel est ensuite érodé progressivement depuis les deux parois et finit par être complètement fluidifié au bout de $\tau = 900$ s (3). Le scénario est le même quelle que soit la contrainte imposée dans la limite où la contrainte est suffisamment faible pour que la rupture aux parois puisse être résolue en temps (la résolution temporelle étant la période de l'oscillation $T = 1/f$).

La figure 8.4 (a) présente un diagramme spatiotemporel obtenu à une fréquence de

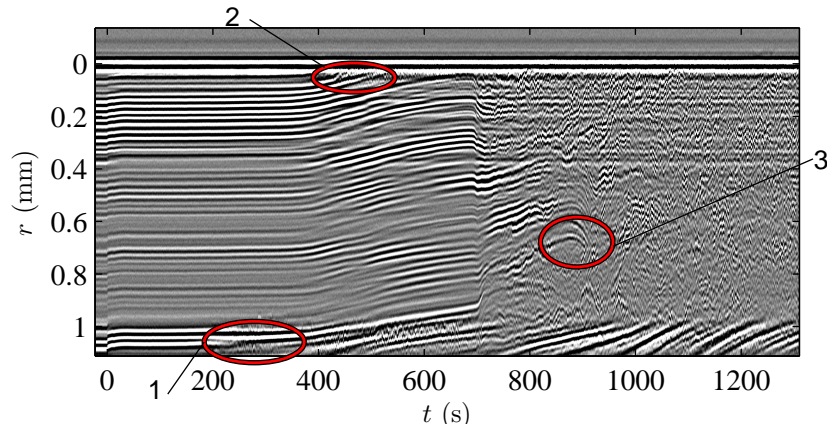


FIGURE 8.3 – Diagramme spatio-temporel représentant l'évolution du signal reçu au cours du temps. L'expérience a été réalisée en géométrie rugueuse à une fréquence $f = 1,5$ Hz, une amplitude de contrainte $\sigma = 17,5$ Pa sur un échantillon de noir de carbone de concentration $C = 6\%$. Le stator est positionné en $r = 0$ et le rotor en $r = 1$ mm. Trois événements sont remarquables : (1) l'échantillon casse au niveau du rotor ; (2) l'échantillon casse au niveau du stator et (3) la partie solide finit d'être érodée et l'échantillon devient complètement fluide.

2 Hz en géométrie rugueuse avec un échantillon de noir de carbone à 6% cisailé avec une contrainte d'amplitude 14 Pa. La figure 8.4 (b) présente l'évolution des modules élastique G' et visqueux G'' au cours du temps pour cette expérience. Au début de l'expérience, le module élastique G' est supérieur au module visqueux, ce qui indique un comportement solide. Il décroît ensuite jusqu'à devenir inférieur à G'' au bout de 1900 s, ce qui correspond au moment où l'échantillon commence à glisser aux parois. La figure 8.4 (c) présente l'évolution du logarithme de l'amplitude de la déformation au cours du temps ainsi que de sa dérivée. Cinq instants sont remarquables, tout d'abord, les trois carrés indiquent les temps définis ci-dessus : glissement au stator, puis au rotor, puis l'échantillon est fluide en volume. Les deux ronds correspondent à des événements qui ne sont pas systématiques, mais où l'on peut discerner aux ultrasons une rupture dans le matériau qui coïncide avec un maximum de la dérivée de $\log \gamma$. Le moment où le gel commence à glisser correspond à l'instant auquel la déformation commence à augmenter de façon importante (et non pas au maximum de la dérivée). Les autres instants sont visibles sur la déformation, mais de façon moins nette. C'est pourquoi la suite de l'étude sera effectuée à l'aide des ultrasons.

La figure 8.5 présente l'évolution de ces trois temps en fonction de l'amplitude de la contrainte imposée pour un gel de noir de carbone à 6% à une fréquence d'oscillation de 1 Hz. Tout d'abord, le temps τ_R avant que le gel casse au rotor est presque toujours inférieur au temps τ_S au bout duquel le gel se casse au stator. Ce premier point n'est pas très surprenant compte tenu de l'hétérogénéité de contrainte dans la géométrie de Couette. En effet, la contrainte au niveau du stator σ_S est plus petite que celle σ_R au niveau du rotor d'un facteur $\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2$ où R_1 est le rayon du rotor (24 mm dans notre cas) et R_2 est le rayon du stator (25 mm). Pour notre géométrie, $\sigma_S = 0,96\sigma_R$. Cette différence est faible, mais crée néanmoins un biais. La rupture du gel étant un phénomène thermiquement activé, il est toutefois possible d'observer parfois du

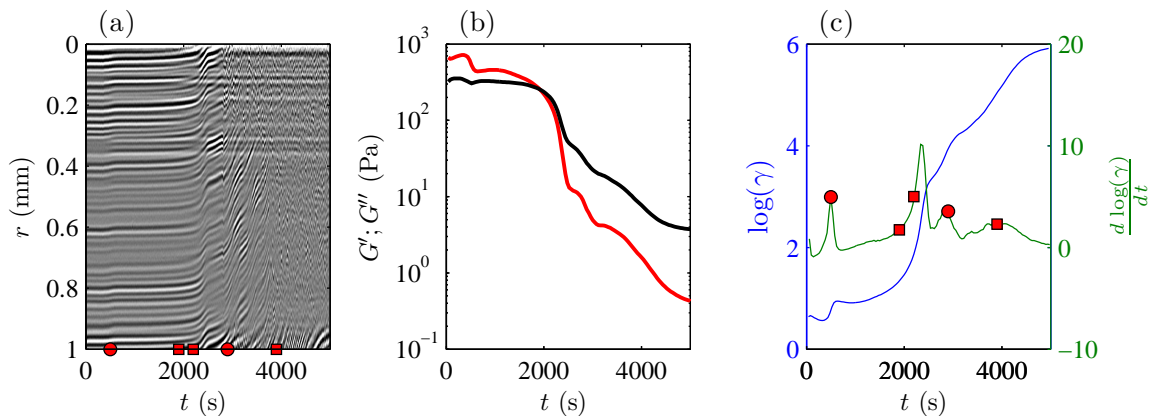


FIGURE 8.4 – (a) Diagramme spatiotemporel du signal de pression $p(r, t)$ pour une expérience sous oscillations à une fréquence $f = 2$ Hz, une amplitude de contrainte $\sigma = 14$ Pa. (b) Évolution des modules élastique G' (—) et visqueux G'' (—) au cours du temps. (c) Évolution du logarithme de la déformation et de sa dérivée au cours du temps. Cinq instants sont remarquables. Les symboles (●) indiquent des ruptures dans le matériau visibles sur le signal de pression, mais qui ne sont pas systématiques. La rupture du gel au stator, au rotor et en volume est indiquée par les symboles (■).

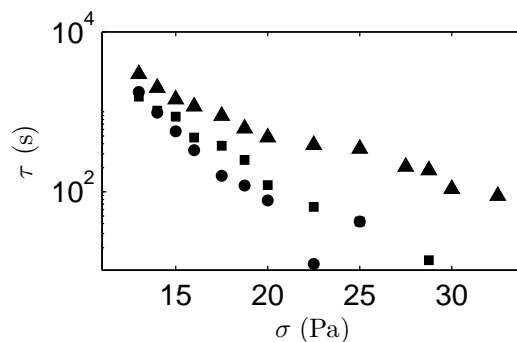


FIGURE 8.5 – Temps au bout duquel l'échantillon glisse au niveau du rotor (τ_R ●), au niveau du stator (τ_S ■) et au bout duquel l'échantillon est complètement fluidifié (τ ▲) en fonction de l'amplitude de la contrainte σ pour un échantillon de noir de carbone à 6% à une fréquence de 1 Hz et en géométrie rugueuse.

glissement au stator avant d'en observer au rotor, comme on peut le voir pour les contraintes les plus faibles sur la figure 8.5.

On observe que la loi sur le temps de fluidification est à nouveau exponentielle, comme lors des expériences à contrainte constante ce qui indique un phénomène robuste qui doit donc trouver son origine dans le même phénomène physique.

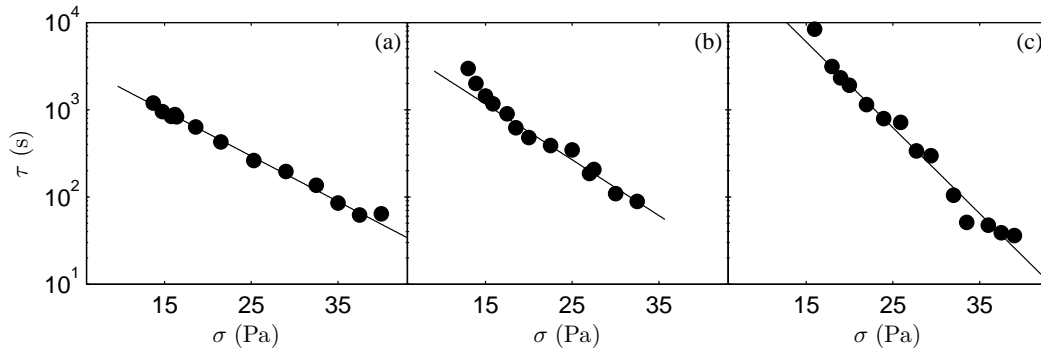


FIGURE 8.6 – Temps τ de fluidification en volume pour un gel de noir de carbone à 6% en fonction de l'amplitude de la contrainte σ appliquée en géométrie rugueuse à des fréquences de 0,5 Hz (a); 1,5 Hz (b) et 5 Hz (c). Les droites représentent des ajustements par une loi exponentielle $\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)$. Les paramètres des ajustements sont : (a) $\sigma_0 = 8,3$ Pa, $\tau_0 = 5,9 \cdot 10^3$ s; (b) $\sigma_0 = 6,8$ Pa, $\tau_0 = 1,1 \cdot 10^4$ s et (c) $\sigma_0 = 4,4$ Pa, $\tau_0 = 1,8 \cdot 10^5$ s. Les échelles sont les mêmes pour les trois courbes.

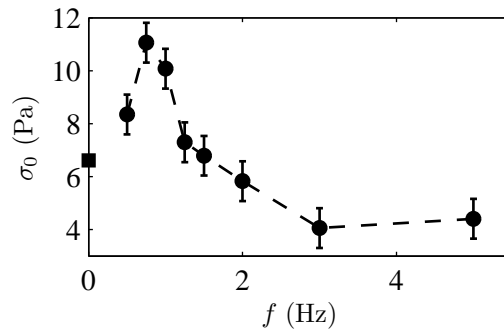


FIGURE 8.7 – Évolution de la contrainte σ_0 définie sur la figure 8.6 en fonction de la fréquence de la contrainte appliquée en géométrie rugueuse. Le symbole (■) correspond à l'étude à contrainte constante, qui peut être vue comme l'extension à fréquence nulle.

8.4 Étude fréquentielle

La figure 8.6 présente les temps de fluidification τ en fonction de l'amplitude σ de la contrainte appliquée pour trois fréquences : 0,5 Hz (a) ; 1,5 Hz (b) et 5 Hz (c). Le comportement est similaire quelle que soit la fréquence et peut être ajusté par une loi exponentielle $\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)$, où les paramètres τ_0 et σ_0 dépendent de la fréquence. Nous avons mesuré ces paramètres à des fréquences de 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 1,25 ; 1,5 ; 2 ; 3 et 5 Hz. La courbe σ_0 en fonction de f est présentée sur la figure 8.7. Le point remarquable de cette courbe est que le comportement n'est pas monotone en fonction de la fréquence. Toutefois, ce point nécessiterait d'être confirmé pour les basses fréquences avec un rhéomètre ne présentant pas le problème présenté au paragraphe 8.2 (page 135).

Si l'on considère le modèle développé par Lindström *et al.* [2012], probabilité qu'un « fil » soit intact après un temps t est $p_n(t) = 1 - (1 - e^{-kt})^n$ (où n est le nombre

de liens microscopiques par « fil »). La probabilité que le fil soit intact au bout d'une oscillation peut être approximée par $p_n(T)$ où $T = 1/f$ est la période d'oscillation¹. Si l'on considère les oscillations comme des événements indépendants, la probabilité que le fil soit toujours intact après N périodes est $p_n(T)^N$. Cela implique que la probabilité que le fil soit cassé est $1 - p_n(T)^N$. Le nombre d'oscillations est relié au temps écoulé par la relation $N = ft$. La probabilité $P(t)$ qu'un fil soit cassé au bout d'un temps t est donc de la forme :

$$1 - \left(1 - \left(1 - e^{-\frac{k'}{f}}\right)^n\right)^{ft} \quad (8.1)$$

Cette formule conduit à une forte décroissance de la probabilité de rupture d'un fil au bout d'un temps fixé lorsque la fréquence augmente. Ainsi, par extension, la probabilité que le gel soit fluidifié au bout d'un temps fixé doit décroître avec la fréquence. Ce raisonnement qualitatif permet d'expliquer l'augmentation du temps de fluidification lorsque la fréquence augmente. L'évolution non monotone de σ_0 avec la fréquence reste toutefois inexpliquée et un modèle plus complet serait sans doute nécessaire pour reproduire cette dépendance.

8.5 Influence des conditions aux limites

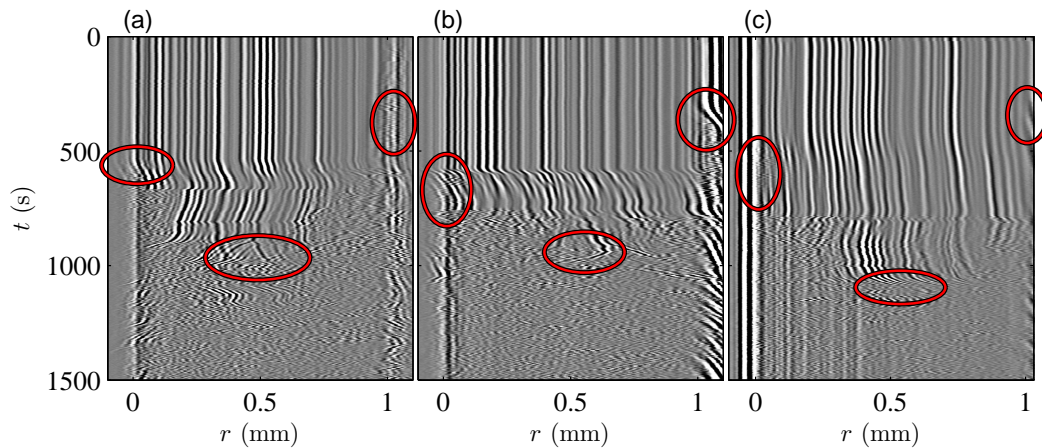


FIGURE 8.8 – Diagrammes spatiotemporels pour un gel de noir de carbone à 6% à une fréquence de 2 Hz pour des conditions aux limites : (a) stator et rotor lisses (17 Pa) ; (b) stator lisse et rotor rugueux (17,5 Pa) et (c) stator et rotor rugueux (18 Pa). Le stator est positionné en $r = 0$ mm et le rotor en $r = 1$ mm.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 6.2.3, les parois peuvent avoir une influence très importante sur l'écoulement. Ce paragraphe présente une étude sur l'influence de la rugosité des parois sur la transition de fluidification. Nous avons utilisé trois configurations :

1. rotor rugueux et stator rugueux,

1. La probabilité est en fait différente de $p_n(T)$ puisque la contrainte oscille entre $-\sigma_A$ et σ_A , mais cela ne change pas le raisonnement qualitatif.

2. rotor rugueux et stator lisse,
3. rotor lisse et stator lisse.

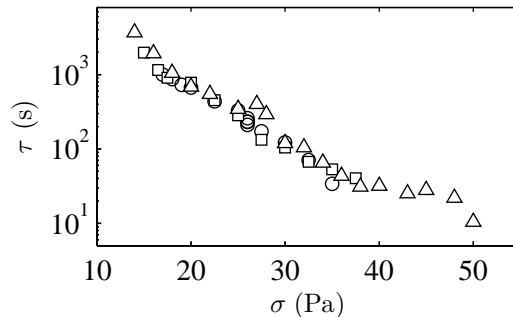


FIGURE 8.9 – Temps τ de fluidification en fonction de l’amplitude de la contrainte σ pour un gel de noir de carbone à 6% à une fréquence $f = 2$ Hz pour différentes conditions de rugosité des parois : stator et rotor lisses (\circ) ; stator lisse et rotor rugueux (\square) et stator et rotor rugueux (\triangle).

La figure 8.8 présente trois diagrammes spatiotemporels obtenus pour chacune des configurations de rugosité pour des amplitudes de contrainte similaires à une fréquence de 2 Hz. Le comportement lors des trois expériences semble très similaire à celui présenté au paragraphe 8.3 (page 137) :

- le gel se fluidifie au niveau du rotor en premier,
- il casse au niveau du stator ensuite,
- il est finalement érodé en volume.

La figure 8.9 présente les temps τ de fluidification mesurés pour un gel de noir de carbone dans les trois configurations de rugosité à une fréquence de sollicitation de 2 Hz. Les points obtenus se superposent parfaitement ici. Il semble que la rugosité des parois ne soit pas un paramètre pertinent dans le cas de la sollicitation avec une contrainte oscillante. Les données obtenues à une fréquence de 1 Hz se superposent légèrement moins bien (voir figure 8.10), mais le comportement reste qualitativement le même.

Ce résultat est assez surprenant puisque pour les expériences à contrainte imposée, la façon dont le gel transite vers un état fluide est nettement influencée par la rugosité des parois comme nous l’avons observé au paragraphe 7.7 (page 126). Notre géométrie « lisse » était peut-être déjà suffisamment rugueuse par rapport à la microstructure de telle sorte qu’une géométrie présentant une rugosité plus importante conduit aux mêmes résultats. Un autre paramètre très important des parois est leur nature chimique [Bonnetcaze et Cloitre, 2010] et, plus particulièrement, leur interaction avec les particules en suspension. Ainsi, il pourrait être intéressant de réaliser ces expériences avec des parois dont on connaît l’interaction avec le noir de carbone.

8.6 Influence de la concentration

Nous avons utilisé des gels à différentes concentrations en noir de carbone : 4 ; 6 ; 8 et 10% en géométrie rugueuse et lisse. Toutefois, le gel à 10% n’a pas été étudié en

géométrie lisse : le rotor que nous avons utilisé n'est pas capable d'entraîner le gel lors du précisaillement. En effet, tout le cisaillement reste concentré dans une couche de lubrification à proximité de la paroi du rotor.

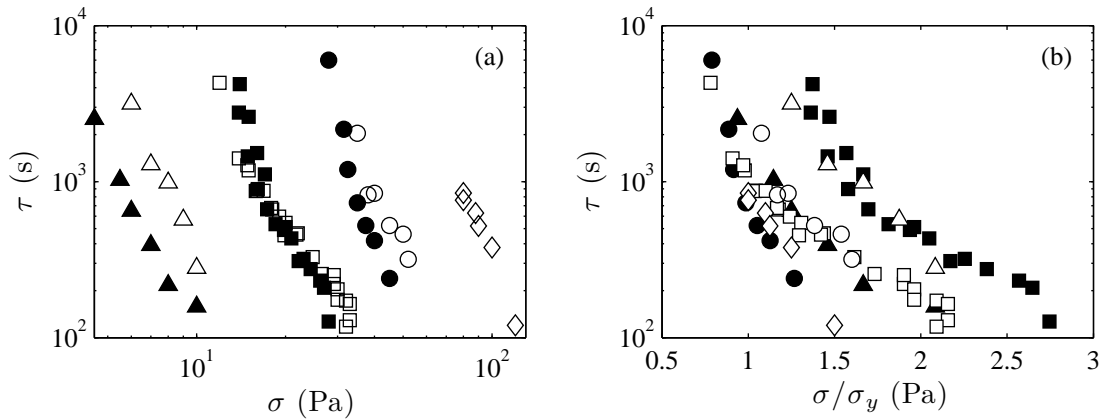


FIGURE 8.10 – (a) Temps de fluidification en volume τ en fonction de l'amplitude de la contrainte σ pour des gels de noir de carbone soumis à une oscillation en contrainte de fréquence 1 Hz pour des conditions aux limites rugueuse (symboles vides) et lisse (symboles pleins). Les gels ont pour concentration : 4% (Δ); 6% (\square); 8% (\circ) et 10% (\diamond). La figure (b) présente les données en fonction de σ/σ_y où σ_y est la contrainte seuil mesurée par le croisement des courbes G' et G'' sur la figure 6.8 page 109

Les données pour différentes concentrations sont présentées sur la figure 8.10 (a). Les données en géométrie lisse et rugueuse se superposent légèrement moins bien que celles obtenues à 2 Hz et présentées dans le paragraphe précédent. De plus, la contrainte nécessaire à la mise en écoulement augmente avec la concentration du gel, ce qui n'est pas surprenant. La figure 8.10 (b) présente les données non pas en fonction de la contrainte appliquée, mais en fonction de la contrainte divisée par la contrainte seuil σ_y du gel estimée par le croisement de G' et G'' (figure 6.8 page 109). Les données ne se superposent pas parfaitement (particulièrement pour le gel à 6% en géométrie lisse (\blacksquare) et à 4% en géométrie rugueuse (Δ)), mais la normalisation par σ_y permet de voir que la contrainte nécessaire pour mettre un gel en écoulement au bout d'un temps τ est à peu près proportionnelle à la contrainte seuil mesurée par le croisement des courbes de G' et G'' lors d'une rampe en contrainte. Toutefois, cette mesure de la contrainte seuil est à relativiser puisque la valeur de la contrainte correspondant au croisement entre les courbes G' et G'' dépend de la vitesse à laquelle la rampe en contrainte est effectuée.

La figure 8.11 présente l'évolution du paramètre d'ajustement σ_0 en fonction de la concentration en noir de carbone. Le paramètre σ_0 augmente avec la concentration. Les données semblent être bien ajustées par une loi linéaire. Il est intéressant de constater que les ajustements ne passent pas par l'origine et que les extrapolations à $\sigma_0 = 0$ sont atteintes pour une valeur finie de la concentration $C_{ext} = 3,6\%$ en géométrie rugueuse et $C_{ext} = 2,1\%$ en géométrie lisse. Ainsi, pour une concentration inférieure à C_{ext} , on s'attend à ce que le gel soit fluidifié immédiatement. Il s'agirait de de la concentration en dessous de laquelle le gel ne présente pas de contrainte seuil par cette méthode.

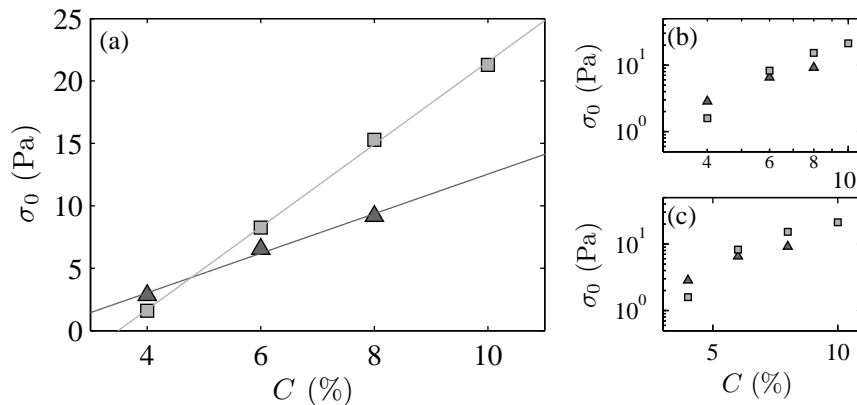


FIGURE 8.11 – Évolution du paramètre σ_0 à une fréquence de 1 Hz avec la concentration en géométrie rugueuse (■) et lisse (▲) en coordonnées (a) linéaires, (b) logarithmiques et (c) semi-logarithmiques. Les droites sont des ajustements linéaires d'équations $\sigma_0 = 3,3 \times C - 12$ dans le cas rugueux et $\sigma_0 = 1,6 \times C - 3,3$ dans le cas lisse.

On peut observer aussi que, bien que la rugosité des parois ne change pas le comportement qualitatif, des différences quantitatives apparaissent à 1 Hz, en particulier lorsque l'on fait varier la concentration du gel.

8.7 Bilan

Nous avons observé que le temps de fluidification évolue de façon exponentielle lorsque la contrainte appliquée est oscillante de la même façon qu'au chapitre 7. La robustesse de ce type de loi suggère que le mécanisme à l'origine de la rupture est le même que dans le cas où la sollicitation en contrainte est constante. La présence d'un maximum en fréquence est intéressante et suggère un couplage avec les temps propres du fluide. Il serait toutefois nécessaire de confirmer ce résultat et de poursuivre l'étude vers les basses fréquences avec un autre rhéomètre. Une autre question ouverte est la présence d'hétérogénéités selon la hauteur de la cellule de Couette et une étude est en cours à l'aide d'une barrette ultrasonore verticale comprenant 128 éléments. Cette étude fera partie de la thèse de Christophe Perge. On peut aussi s'interroger sur l'influence du poids des particules : la différence de densité entre les particules et le fluide environnant peut éventuellement faciliter la rupture du gel. Le défi ici est d'être capable de faire varier la densité du fluide suspendant sans faire varier les interactions entre les particules. Concernant la concentration des gels, il serait intéressant de réaliser des mesures à une concentration plus faible, proche de celle qui conduit à un paramètre σ_0 nul lorsque l'on extrapole les données afin de voir si l'évolution reste similaire et si il existe toujours un délai à la fluidification.

Chapitre 9

Fluidification à taux de cisaillement imposé

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 9.1 | Information rhéologique | 146 |
| 9.1.1 | Réponse en contrainte | 146 |
| 9.1.2 | Évolution des maxima en fonction du taux de cisaillement | 147 |
| 9.1.3 | Influence de la concentration | 148 |
| 9.2 | Scénario de fluidification en géométrie rugueuse | 149 |
| 9.2.1 | Analyse des profils de vitesse | 149 |
| 9.2.2 | Corrélation à la rhéologie | 152 |
| 9.3 | Influence des parois | 153 |
| 9.3.1 | Rhéologie | 154 |
| 9.3.2 | Profils de vitesse | 154 |
| 9.4 | Bilan | 156 |

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié la fluidification de gels de noir de carbone en imposant la contrainte. Cette étude nous a conduit à une loi exponentielle entre la contrainte appliquée et le temps nécessaire à la mise en écoulement du gel, que la contrainte soit constante ou oscillante. La variable conjuguée de la contrainte étant le taux de cisaillement, on peut se demander si la mise en écoulement se produit de façon similaire lorsque l'on n'impose non plus la contrainte mais la déformation. Des études effectuées dans notre équipe sur des microgels de carbopol conduisent à un scénario de mise en écoulement similaire dans les deux cas [Divoux *et al.*, 2012]. Nous avons donc étudié le comportement des gels de noir de carbone lorsqu'ils sont soumis à un cisaillement constant.

9.1 Information rhéologique

Le protocole est légèrement différent de celui utilisé dans le cas d'une contrainte constante. On applique tout d'abord un pré-cisaillement à $\dot{\gamma} = +1000 \text{ s}^{-1}$ (20 s) puis à $\dot{\gamma} = -1000 \text{ s}^{-1}$ (20 s) afin d'effacer l'histoire. On applique ensuite une contrainte nulle $\sigma = 0$ (10 s) afin de partir d'un état initial sans contrainte résiduelle due au pré-cisaillement. On mesure ensuite G' et G'' pendant 60 s à une fréquence de 1 Hz et une amplitude de contrainte de 2 Pa. On applique ensuite à nouveau $\sigma = 0$ (10 s) avant de commencer l'expérience.

Nous avons vérifié que le rhéomètre impose bien la consigne en taux de cisaillement (en un temps $t < 0,1 \text{ s}$) et qu'il n'y a aucun problème lié à la boucle de rétroaction à cisaillement imposé.

9.1.1 Réponse en contrainte

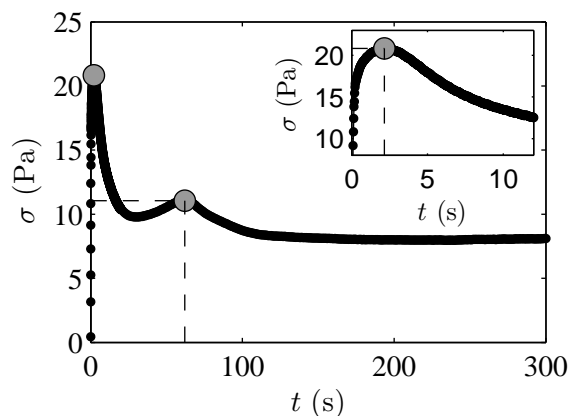


FIGURE 9.1 – Contrainte nécessaire pour appliquer un taux de cisaillement de $0,1 \text{ s}^{-1}$ à un échantillon de noir de carbone de concentration $C = 6\%$ en géométrie de Couette rugueuse. L'insert est un agrandissement sur le début de la courbe. On observe deux maxima locaux indiqués par des points gris.

La figure 9.1 présente l'évolution au cours du temps de la contrainte appliquée par

le rhéomètre pour maintenir le taux de cisaillement à une valeur de $0,1 \text{ s}^{-1}$ pour un gel de noir de carbone de concentration 6% en masse en géométrie de Couette rugueuse. On observe la présence de deux maxima locaux. Nous avons mesuré la position en temps t_{max} (ou en déformation γ_{max}) et l'amplitude en contrainte σ_{max} de ces maxima de façon systématique. Sur un grand nombre d'expériences, on ne distingue qu'un seul maximum.

La présence d'un « overshoot » de la contrainte (maximum local) nécessaire pour appliquer le taux de cisaillement est observée très fréquemment dans les matériaux mous viscoélastiques ou élasto-visco-plastiques [Nguyen et Boger, 1992]. Ce premier maximum est généralement attribué à la mise en écoulement du matériau qui suit une réponse purement élastique ou élasto-plastique aux temps $t < t_{max}$. C'est pourquoi la déformation γ_{max} est aussi parfois appelée *déformation seuil* et notée γ_y . Toutefois, des mesures locales récentes [Divoux *et al.*, 2011b; Boukany *et al.*, 2010] ont pu montrer que le maximum ne correspond pas nécessairement à la mise en écoulement en volume mais plutôt à l'apparition de glissement ou de bandes de cisaillement.

Un scénario de fluidification en deux étapes a été observé dans des gels colloïdaux rendus attractifs par interaction de déplétion [Koumakis et Petekidis, 2011]. Le premier maximum est interprété comme la rupture de liens entre agrégats et le deuxième viendrait de la rupture des agrégats eux-mêmes. Toutefois, aucune mesure locale ne vient confirmer l'interprétation des auteurs. Les mesures locales présentées au paragraphe 9.2 permettront de mieux comprendre deux maxima similaires dans la courbe de contrainte au cours du temps pour des gels de noir de carbone.

9.1.2 Évolution des maxima en fonction du taux de cisaillement

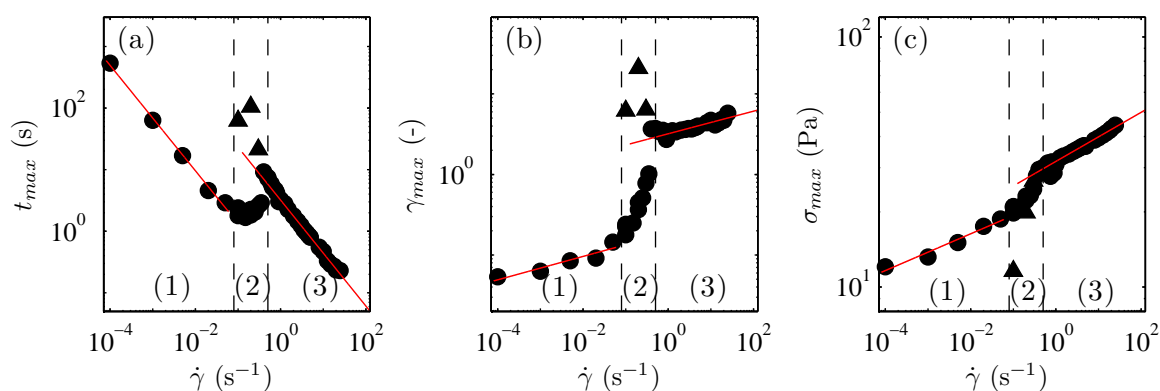


FIGURE 9.2 – Évolution en fonction du taux de cisaillement imposé $\dot{\gamma}$ de la position en temps t_{max} , en déformation γ_{max} et de l'amplitude σ_{max} du maximum en contrainte de la courbe de rhéologie $\sigma(t)$. L'échantillon considéré est un gel de noir de carbone à 6% en géométrie de Couette rugueuse. Lorsque deux maxima sont mesurables, le deuxième est indiqué par un triangle (Δ). Les droites en trait plein sont des ajustements par des lois de puissance.

La figure 9.2 montre l'évolution des trois paramètres t_{max} , γ_{max} et σ_{max} en fonction du taux de cisaillement pour un gel de noir de carbone à 6% cisailé en géométrie

rugueuse. On observe trois régions : (1) à bas taux de cisaillement où la valeur du maximum est faible et augmente légèrement (un ajustement par une loi de puissance donne un exposant très faible : 0,07), sa position en déformation augmente légèrement (exposant 0,14). (3) Le comportement est le même que dans la région (1), mais la valeur du maximum et sa position sont plus élevées. Enfin, dans la région (2), les valeurs augmentent rapidement et font le lien entre la région (1) et la (3). Il semble donc qu'il y a deux comportements différents : un comportement à bas taux de cisaillement ($\dot{\gamma} < 0,08 \text{ s}^{-1}$) et un comportement à haut taux de cisaillement ($\dot{\gamma} > 0,5 \text{ s}^{-1}$). Pour les taux de cisaillement intermédiaires ($0,08 < \dot{\gamma} < 0,5 \text{ s}^{-1}$), on change de comportement. Les taux de cisaillement pour lesquels on mesure deux maxima appartiennent généralement à la zone (2) ce qui confirme le fait que l'on change de régime. De plus, les deux maxima étant présents, la mesure de leur position est perturbée puisque l'on superpose la position d'un maximum à une courbe croissante ou décroissante venant de l'autre maximum. Ceci explique sans doute pourquoi les triangles (Δ) ne sont pas dans l'alignement des points obtenus dans la région (3).

9.1.3 Influence de la concentration

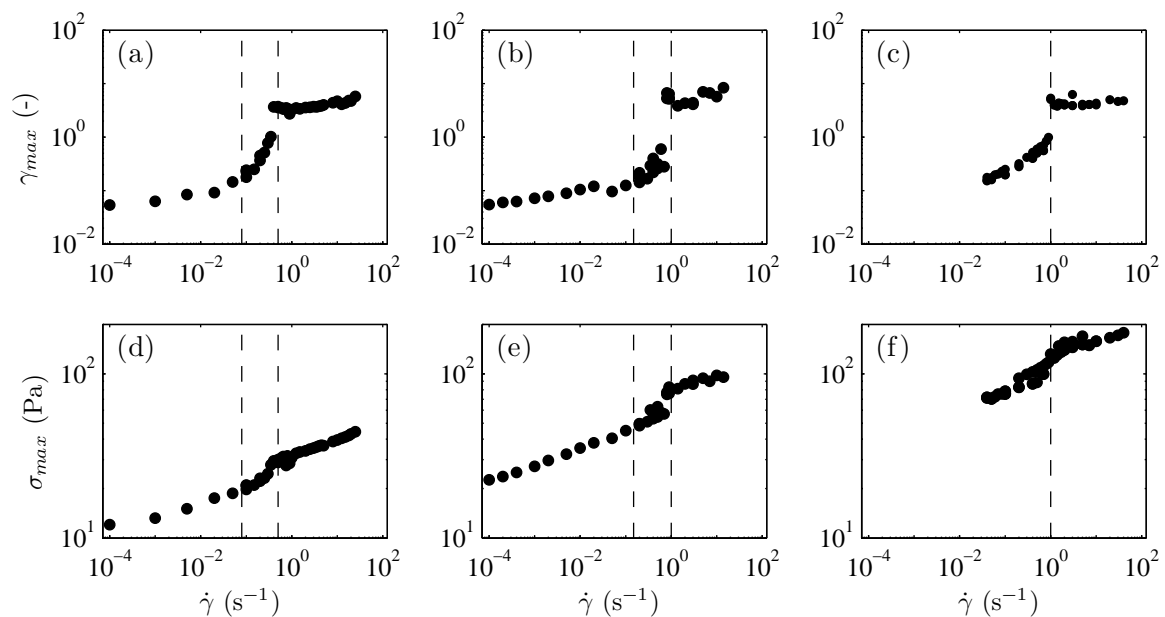


FIGURE 9.3 – Évolution de la déformation γ_{max} (a-c) et de la contrainte σ_{max} en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en géométrie rugueuse à différentes concentrations : (a,d) 6% ; (b,e) 8% et (c,f) 10%. Dans le cas du gel à 10%, la gamme correspondant à la transition n'est pas évidente à distinguer. Seules les données correspondant au premier maximum de $\sigma(t)$ sont reportées.

Nous avons réalisé ces expériences à différentes concentrations. Les résultats sont présentés sur la figure 9.3. Le comportement est qualitativement le même quelle que soit la concentration. La valeur maximale de la contrainte σ_{max} croît avec la concentration. Ce comportement est attendu puisque le module de cisaillement du gel croît

fortement avec la concentration. La transition entre le régime (1) et le régime (3) semble se décaler vers les hauts taux de cisaillement lorsque l'on augmente la concentration (les courbes sont présentées sur les mêmes échelles). Toutefois, le régime (1) n'est pas clairement discernable pour le gel à 10%. Au vu des données rhéologiques, la concentration du gel ne semble donc pas avoir une influence très forte sur le scénario de fluidification à taux de cisaillement imposé.

9.2 Scénario de fluidification en géométrie rugueuse

9.2.1 Analyse des profils de vitesse

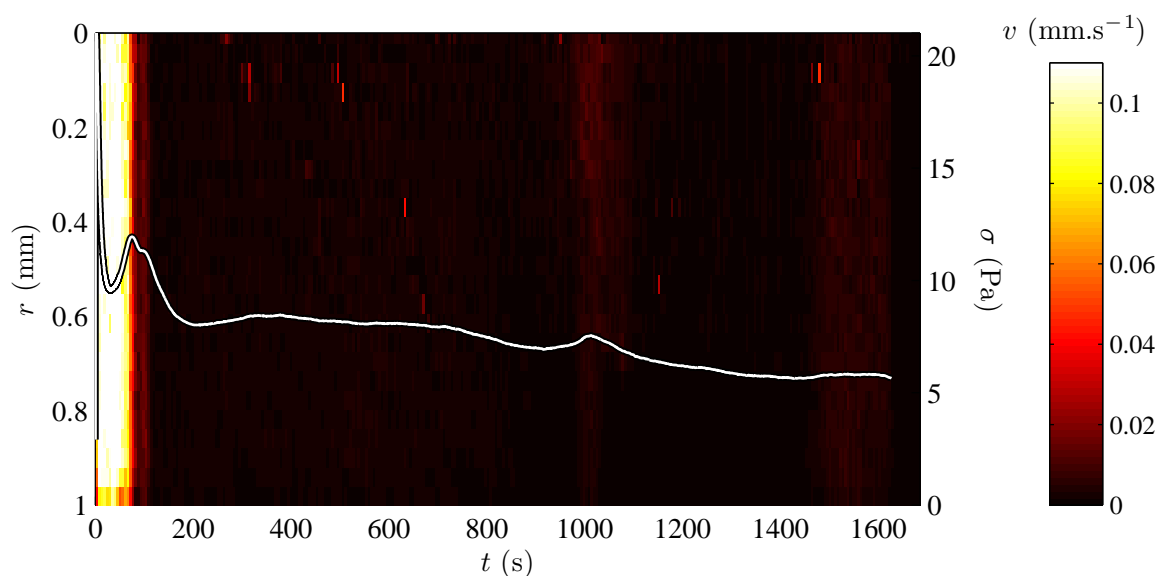


FIGURE 9.4 – Diagramme spatiotemporel du champ de vitesse $v_\theta(r, t)$ au cours du temps dans un gel de noir de carbone à 6% cisailé en géométrie rugueuse à $0,1 \text{ s}^{-1}$. La courbe superposée au diagramme est la courbe de contrainte σ au cours du temps mesurée de façon simultanée.

À l'aide de la technique de vélocimétrie ultrasonore décrite au chapitre 6, nous avons étudié la manière dont le matériau répond à l'application d'un cisaillement par le rhéomètre. Les figures 9.4, 9.5 et 9.7 présentent les profils de vitesse obtenus au cours du temps sous forme de diagrammes spatiotemporels. La contrainte appliquée par le rhéomètre et obtenue simultanément est superposée au diagramme afin de pouvoir corréler l'information rhéologique avec le comportement local du matériau. Les figures 9.6 et 9.8 présentent des profils de vitesse extraits des figures 9.5 et 9.7 à $\dot{\gamma} = 1,5 \text{ s}^{-1}$ et $0,35 \text{ s}^{-1}$ respectivement.

La figure 9.4 présente l'évolution au cours du temps des profils de vitesse pour un gel de noir de carbone à 6% et pour un taux de cisaillement appliqué de $0,1 \text{ s}^{-1}$ dans une géométrie rugueuse. Aux temps courts ($t < 75 \text{ s}$), le matériau se déplace en bloc avec la vitesse du rotor, c'est-à-dire que le matériau glisse complètement au niveau

du stator et n'est pas du tout cisailé en volume. Vers $t = 75$ s, ce qui correspond au deuxième maximum de la contrainte, le matériau arrête de bouger : il n'est toujours pas cisailé en volume, mais glisse cette fois au niveau du rotor.

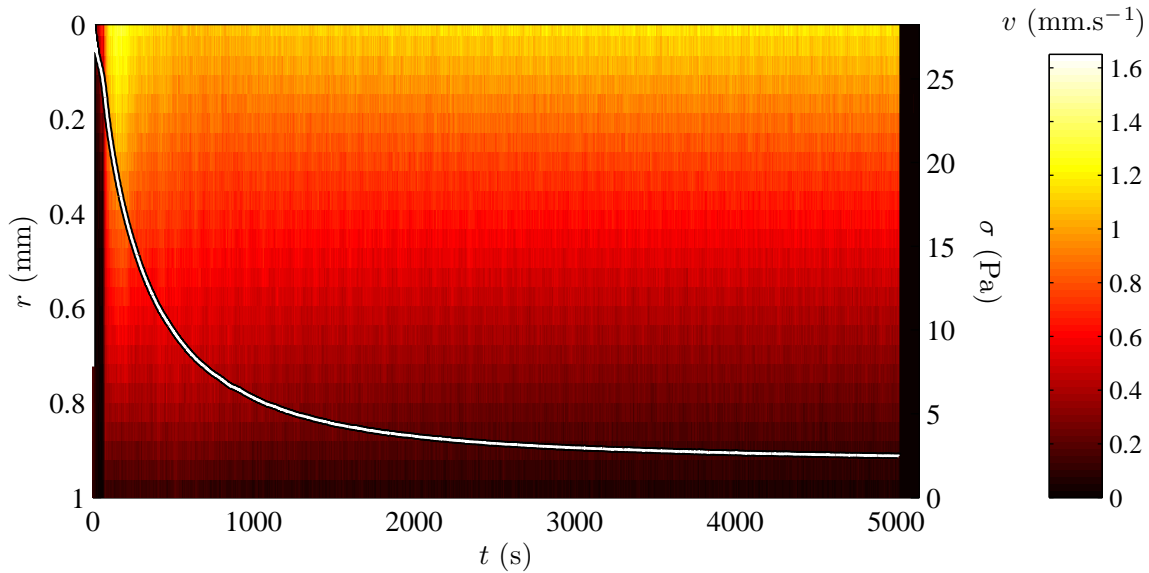


FIGURE 9.5 – Diagramme spatiotemporel du champ de vitesse $v_\theta(r, t)$ au cours du temps dans un gel de noir de carbone à 6% cisailé en géométrie rugueuse à $1,5 \text{ s}^{-1}$. La courbe superposée au diagramme est la courbe de contrainte σ au cours du temps.

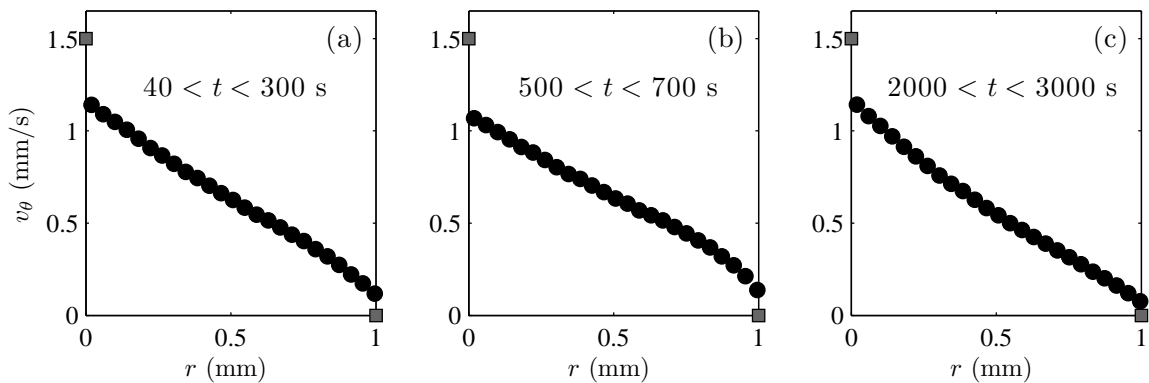


FIGURE 9.6 – Profils de vitesses moyennés sur les intervalles de temps indiqués pour un gel de noir de carbone cisailé à $1,5 \text{ s}^{-1}$ en géométrie rugueuse. Les données correspondent à celles présentées sur la figure 9.5. La vitesse des parois (■) est indiquée au rotor ($r = 0$ mm) et au stator ($r = 1$ mm).

Sur la figure 9.5, le même gel est cisailé à $1,5 \text{ s}^{-1}$ dans les mêmes conditions de rugosité. Cette fois, le gel glisse au rotor aux temps courts, puis il est mis en écoulement et le profil de vitesse devient linéaire. Ceci est confirmé par la figure 9.6 qui montre des profils de vitesse moyennés sur différents intervalles de temps : l'échantillon est fluide et

coule avec un glissement important au rotor et un glissement plus faible au stator. Ainsi pour les taux de cisaillement faibles, le gel n'est pas mis en écoulement et le cisaillement est concentré dans une couche de lubrification dont la taille est inférieure à la résolution spatiale de notre technique de mesure alors que pour les taux de cisaillement plus élevés, le noir de carbone s'écoule avec un profil de vitesse linéaire.

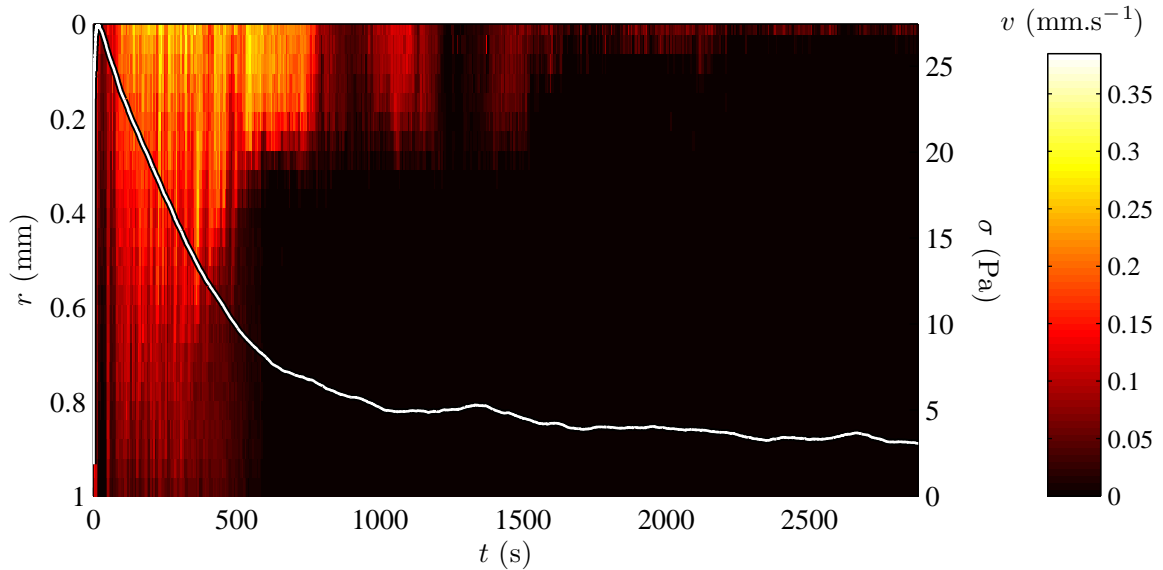


FIGURE 9.7 – Diagramme spatiotemporel du champ de vitesse $v_{\theta}(r, t)$ au cours du temps dans un gel de noir de carbone à 6% cisailé en géométrie rugueuse à $0,35 \text{ s}^{-1}$. La courbe superposée au diagramme est la courbe de contrainte σ au cours du temps.

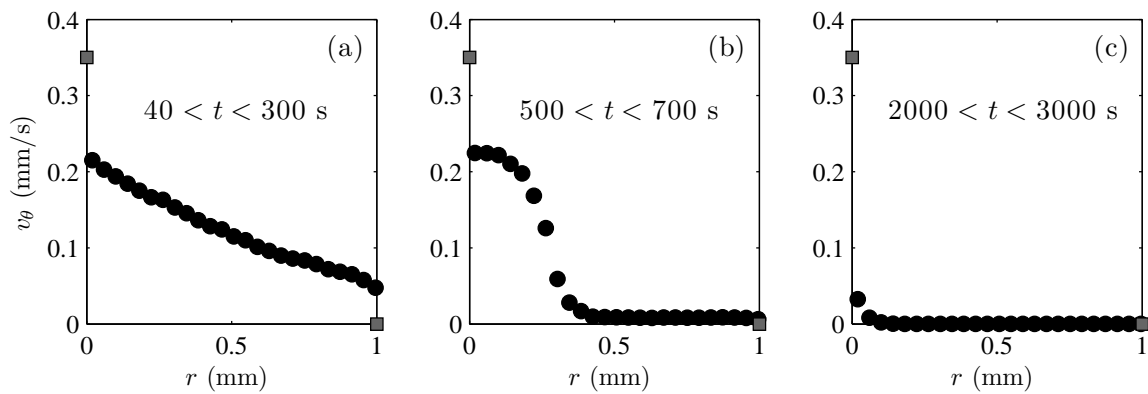


FIGURE 9.8 – Profils de vitesses moyennés sur les intervalles de temps indiqués pour un gel de noir de carbone cisailé à $0,35 \text{ s}^{-1}$ en géométrie rugueuse. Les données correspondent à celles présentées sur la figure 9.7. La vitesse des parois (■) est indiquée au rotor ($r = 0 \text{ mm}$) et au stator ($r = 1 \text{ mm}$).

La figure 9.7 montre le comportement du même gel de noir de carbone à 6% en géométrie rugueuse lors qu'il est cisailé à un taux de cisaillement « intermédiaire » :

$0,35 \text{ s}^{-1}$. La figure 9.8 montre des profils de vitesse moyennés sur différents intervalles de temps pour la même expérience. Le gel est tout d'abord mis en écoulement et est cisailé en volume malgré la présence de glissement aux parois pendant environ 500 s. Il s'arrête ensuite progressivement (au bout d'environ 1700 s). Il y a une compétition entre deux phénomènes : d'une part l'agrégation des particules tend à induire un écoulement hétérogène et à rendre l'échantillon solide, et d'autre part le cisaillement tend à séparer les particules sous l'effet des contraintes visqueuses et donc à rendre l'échantillon fluide. Sur la figure 9.7, on peut voir que l'échantillon est fluide aux temps courts, puis progressivement l'agrégation des particules le rend solide jusqu'à ce que l'échantillon glisse totalement au rotor. Ainsi, pour les taux de cisaillement faibles, le gel de noir de carbone n'est pas fluidifié à l'état stationnaire. À l'inverse, pour les taux de cisaillement élevés, le gel de noir de carbone est fluide à l'état stationnaire. La transition entre ces deux régimes semble correspondre à la transition observée dans le comportement des « overshoots » présenté au paragraphe 9.1.2.

9.2.2 Corrélation à la rhéologie

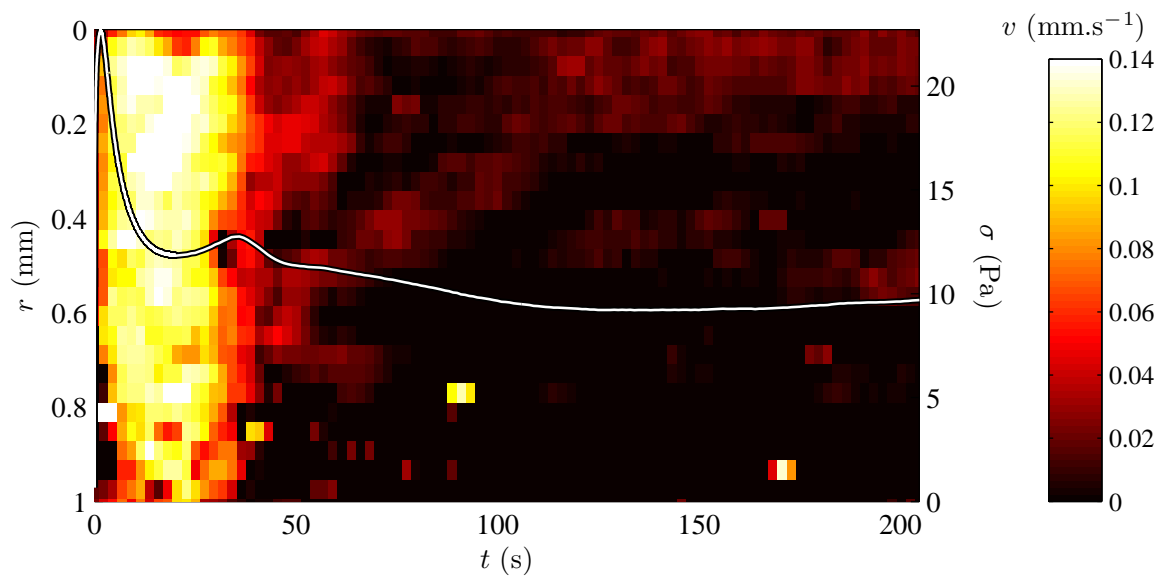


FIGURE 9.9 – Diagramme spatiotemporel du champ de vitesse $v_{\theta}(r, t)$ au cours du temps dans un gel de noir de carbone à 6% cisailé en géométrie rugueuse à $0,14 \text{ s}^{-1}$. La courbe superposée au diagramme est la courbe de contrainte σ au cours du temps. Les données sont plus bruitées que sur les figures précédentes car elles ont été moyennées sur un moins grand nombre d'impulsions ultrasonores afin d'améliorer la résolution temporelle.

Afin de résoudre de façon plus précise le comportement du gel au début du cisaillement, nous avons réalisé une expérience pour laquelle les profils de vitesse sont moyennés sur un nombre d'impulsions ultrasonores plus faible ($N = 150$). La résolution temporelle est donc meilleure, mais les profils obtenus sont plus bruités à cause de la statistique plus faible. La figure 9.9 montre le comportement d'un gel de noir de carbone à 6% cisailé à $0,14 \text{ s}^{-1}$ en géométrie rugueuse. Il s'agit d'un cas à « faible »

taux de cisaillement où le gel glisse d'abord au rotor puis au stator comme c'est le cas sur la figure 9.4. Là encore, le deuxième maximum de la courbe de contrainte en fonction du temps correspond au moment où le gel arrête de glisser au stator pour se mettre à glisser au rotor.

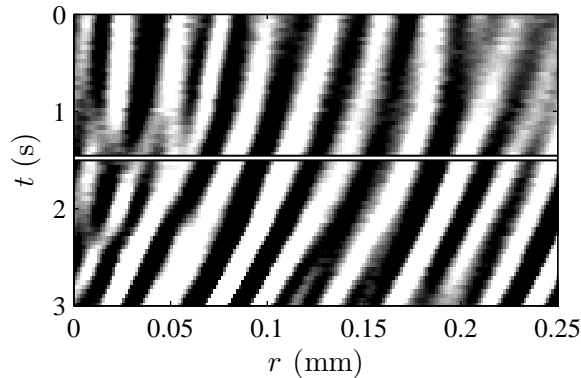


FIGURE 9.10 – Diagramme spatiotemporel du signal de pression $p(r,t)$ reçu au cours du temps pour un gel de noir de carbone à 6% cisailé en géométrie rugueuse à $0,14 \text{ s}^{-1}$. La droite horizontale blanche correspond au temps au bout duquel la contrainte est maximale. L'expérience est la même que celle présentée sur la figure 9.9.

Afin de comprendre plus précisément la cause du premier maximum, la figure 9.10 présente un diagramme spatiotemporel du signal de pression mesuré. La figure est un agrandissement dans une région proche du stator. Les pentes visibles correspondent aux vitesses locales (elles sont donc négatives). Le trait blanc horizontal correspond à la position du premier maximum de la contrainte. On peut observer une légère rupture de pente, d'autant plus marquée pour la région proche du stator. Cette rupture de pente signifie que l'échantillon était cisailé durant un temps court ($t < 1,5 \text{ s}$) avant de commencer à glisser au stator ($t > 1,5 \text{ s}$). L'« overshoot » correspond à une déformation $\gamma = 21\%$. Le régime pour $t < 1,5 \text{ s}$ correspond à une déformation élastique d'un solide, puis ce solide se met à glisser au niveau du stator et le cisaillement est concentré dans une couche de lubrification, ce qui fait diminuer la contrainte. Ce comportement rappelle fortement celui de microgels de carbopol [Divoux *et al.*, 2011b] où l'overshoot correspond aussi à l'apparition de glissement aux parois (mais au rotor et non pas au stator).

9.3 Influence des parois

Comme nous l'avons déjà vu à contrainte imposée, la rugosité des parois peut avoir une influence importante sur la manière dont l'échantillon est fluidifié. Nous avons donc réalisé les expériences à taux de cisaillement imposé dans les deux géométries rugueuse et lisse.

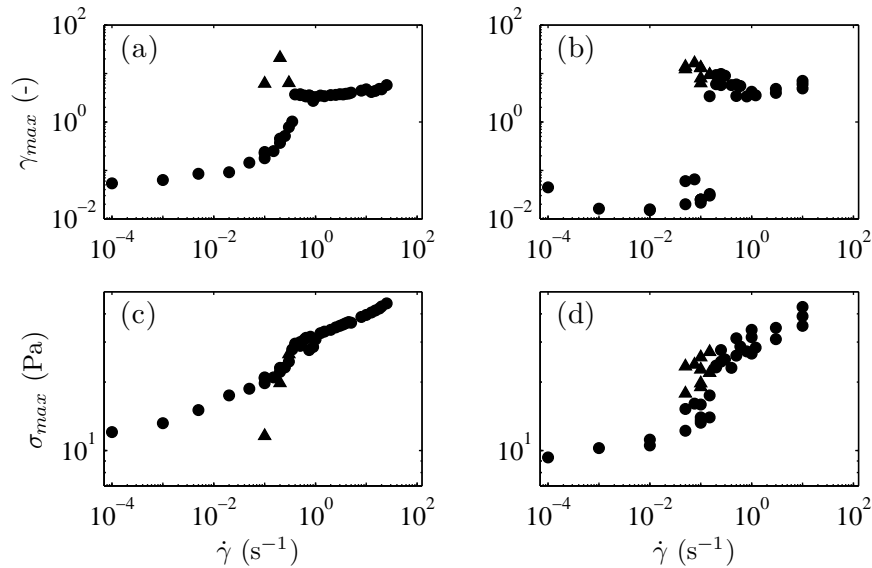


FIGURE 9.11 – Évolution de la déformation γ_{max} (a–b) et de la contrainte σ_{max} (b–d) en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en géométrie rugueuse (a,c) et lisse (b,d) pour un gel de noir de carbone à 6% en masse.

9.3.1 Rhéologie

Les signaux de contrainte au cours du temps en géométrie lisse présentent un comportement similaire à celui observé en géométrie rugueuse (figure 9.1). Nous avons répété l'analyse des signaux $\sigma(t)$ mesurés en géométrie lisse. Une comparaison des résultats obtenus pour les deux géométries est présentée sur la figure 9.11. Les courbes semblent plus « bruitées » en géométrie lisse ce qui indique un comportement moins reproductible que celui obtenu en géométrie rugueuse. De plus, la transition entre le régime à bas taux de cisaillement et celui à haut taux de cisaillement est plus abrupte dans le cas de parois lisses. Il semble donc que les parois aient ici une influence non négligeable, par opposition aux résultats obtenus sous oscillations au paragraphe 8.5 (page 141) mais conformément à ce que nous avons observé sous contrainte constante au paragraphe 7.7 (page 126).

9.3.2 Profils de vitesse

Une différence majeure entre la géométrie lisse et la géométrie rugueuse se situe au niveau des profils de vitesse obtenus, comme on peut le voir sur la figure 9.12 (à comparer avec les résultats présentés sur les figures 9.7 et 9.8 obtenues à $\dot{\gamma} = 0,35 \text{ s}^{-1}$ en géométrie rugueuse). Dans les premiers instants ($t < 200 \text{ s}$), le gel est mis en écoulement. Une bande de cisaillement apparaît ensuite avec une région à l'arrêt proche du stator et une région cisailée à proximité du rotor. Cette hétérogénéité est stable sur des temps très longs ($t > 9000 \text{ s}$). Ce phénomène n'a jamais été observé en géométrie rugueuse. On peut par exemple observer sur la figure 9.7 que le gel s'arrête en formant une bande de cisaillement transitoire.

Nous avons étudié la taille l de la bande de cisaillement observée en géométrie lisse

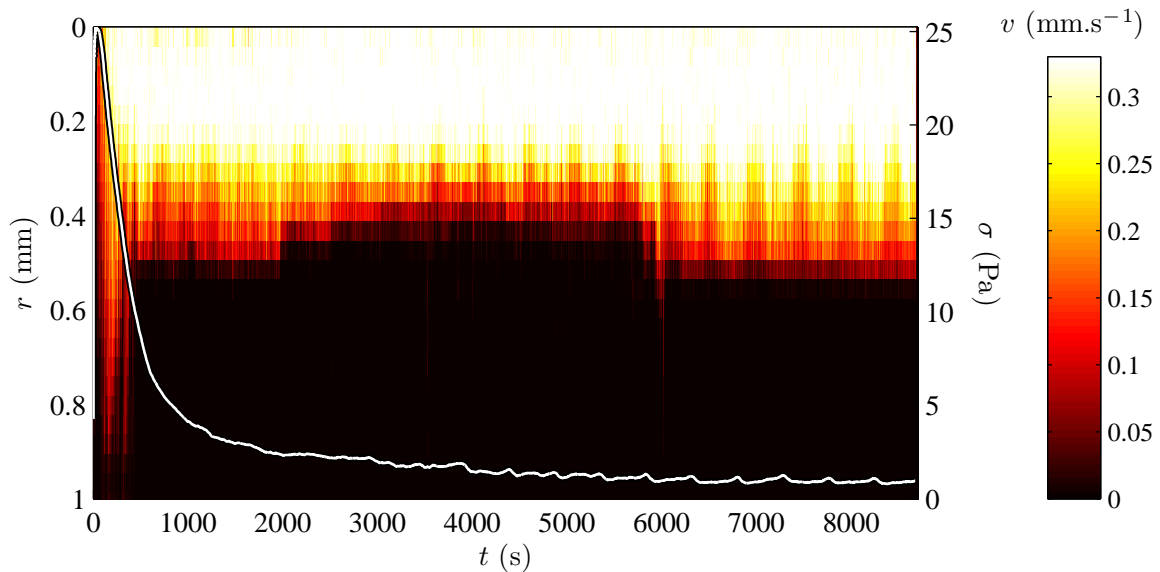


FIGURE 9.12 – Diagramme spatiotemporel du champ de vitesse $v_{\theta}(r, t)$ au cours du temps dans un gel de noir de carbone à 6% cisailé en géométrie lisse à $0,3 \text{ s}^{-1}$. La courbe superposée au diagramme est la courbe de contrainte σ au cours du temps.

ainsi que la valeur du taux de cisaillement $\dot{\gamma}_b$ que subit réellement le fluide dans la bande de cisaillement à l'état stationnaire. La définition de ces grandeurs est illustrée sur un exemple de profil de vitesse sur la figure 9.13 (a). Les figures 9.13 (b) et (c) montrent l'évolution de ces deux grandeurs avec le taux de cisaillement imposé par le rhéomètre dans le cas d'un gel de noir de carbone à 6% cisailé en géométrie lisse. Ces mesures sont préliminaires et doivent être prises avec précaution. En effet, bien que les expériences aient duré plusieurs milliers de secondes, il arrive que la bande de cisaillement disparaisse au bout d'un temps $t > 15000 \text{ s}$. Ainsi la notion d'état stationnaire est peut-être mal définie. De plus, on peut remarquer sur la figure 9.13 (a) que la vitesse du fluide est supérieure à la vitesse du rotor au voisinage du rotor ($r < 0,2 \text{ mm}$ et la vitesse du rotor est indiquée par le carré). Ceci suggère des écoulements tri-dimensionnels [Bécu *et al.*, 2007]. D'autre part, nous n'avons jamais observé de bande de cisaillement stationnaire dont la taille est inférieure à $0,4 \text{ mm}$, les points de mesure à $\dot{\gamma} < 0,15 \text{ s}^{-1}$ correspondant à une taille de bande nulle. Pour des taux de cisaillement compris entre $0,15$ et $0,35 \text{ s}^{-1}$, la taille de la bande semble constante et vaut environ $0,4 \text{ mm}$. Elle augmente ensuite pour raccorder à la taille du gap aux hauts taux de cisaillement (a priori, mais nous n'avons pas de données pour confirmer cela). Le taux de cisaillement dans la bande de cisaillement $\dot{\gamma}_b$ augmente avec le taux de cisaillement imposé pour atteindre une valeur proche de 1 s^{-1} . Ces résultats en géométrie lisse rappellent le comportement des gels de ludox [Møller *et al.*, 2008] présentés sur la figure 1.6 (page 16), avec en particulier l'existence d'un taux de cisaillement critique en-dessous duquel l'écoulement stationnaire est hétérogène. Toutefois, la figure 9.13 et le fait que ce comportement ne soit pas observé en géométrie rugueuse suggèrent un rôle subtil des parois et incitent à compléter ces expériences préliminaires.

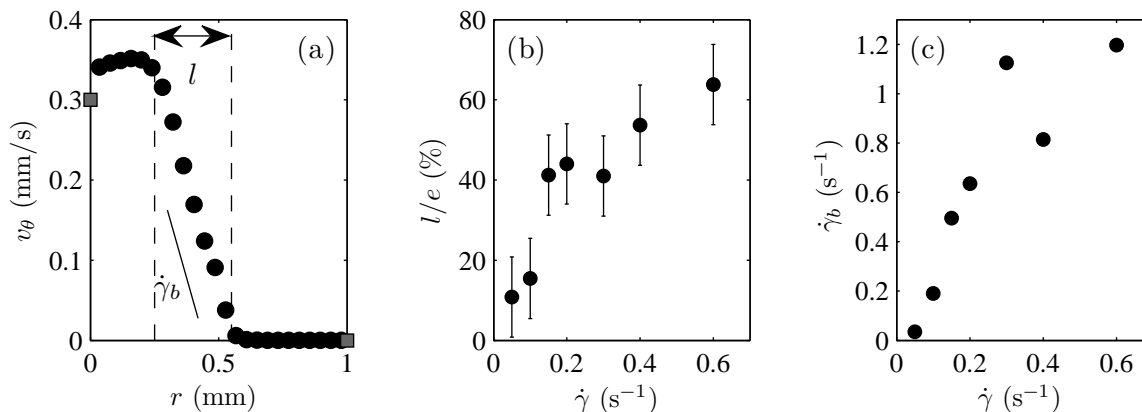


FIGURE 9.13 – (a) Analyse d’un profil de vitesse à l’état stationnaire pour un gel de noir de carbone à 6% cisailé à $0,3 \text{ s}^{-1}$ en géométrie lisse. l est la taille de la bande de cisaillement et $\dot{\gamma}_b$ est le taux de cisaillement de l’échantillon dans la bande. La vitesse des parois (■) est indiquée au rotor ($r = 0 \text{ mm}$) et au stator ($r = 1 \text{ mm}$). (b) Évolution de la taille de la bande de cisaillement l normalisée par la taille du gap e en fonction du taux de cisaillement appliqué par le rhéomètre. (c) Évolution du taux de cisaillement dans la bande en fonction du taux de cisaillement imposé par le rhéomètre.

9.4 Bilan

Nous avons vu que, contrairement aux microgels de carbopol étudiés par Divoux *et al.* [2012], l’application d’un cisaillement ne conduit pas toujours à un écoulement des gels de noir de carbone. Aux faibles taux de cisaillement ($\dot{\gamma} < 0,1 \text{ s}^{-1}$ typiquement), le gel glisse aux parois mais reste solide en volume. Le cisaillement de gels de noir de carbone peut conduire à deux maxima dans la réponse en contrainte. Le premier maximum correspond au moment où le matériau cesse de se comporter comme un solide élastique et se met à glisser à une paroi. Ainsi, la contrainte nécessaire pour augmenter la déformation chute brutalement puisqu’elle cisaille non pas l’échantillon en volume, mais une couche de lubrification. Le deuxième maximum correspond au moment où le gel cesse de glisser au stator pour glisser au rotor. Enfin, la rugosité des parois a ici une influence très importante sur le comportement qualitatif du gel. En effet, en géométrie lisse, des bandes de cisaillement peuvent exister sur des temps très longs alors que ce n’est pas le cas en géométrie rugueuse. L’application d’un cisaillement conduit donc à une mise en écoulement avec un scénario très différent de celui obtenu dans le cas d’une contrainte constante.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Chapitre 10

Conclusion et perspectives

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons étudié deux propriétés des gels de noir de carbone soumis à un écoulement de cisaillement.

La première de ces deux propriétés est la capacité des gels de noir de carbone à former des structures en forme de rouleaux lorsqu'ils sont cisailés dans une géométrie confinée. Cette propriété n'est pas propre aux gels de noir de carbone et nous l'avons aussi étudiée dans un autre système constitué de billes de verre dispersées dans une huile et rendues attractives par ajout d'une faible quantité d'eau. Nous avons vu que la géométrie des structures ainsi formée est fixée par la géométrie de la cellule qui impose le cisaillement. De plus, ces rouleaux n'apparaissent qu'en dessous d'un taux de cisaillement critique qui est d'autant plus faible que l'entrefer de la géométrie de cisaillement est grand. Ce phénomène d'apparition des structures peut se comprendre de la façon suivante : lorsque le gel est cisailé, les particules sont mises en contact par l'écoulement. Dans le cas où le cisaillement est suffisamment faible, l'attraction entre les particules leur permet de former un solide. Ce solide en rotation est ensuite déformé par les parois et adopte la forme d'un cylindre. Des simulations numériques nous ont permis de comprendre que pour voir de tels rouleaux, il suffit de considérer des particules attractives en suspension dans un milieu cisailé. La rugosité des particules permet aux structures formées d'être stables sur des temps longs dans les simulations.

La deuxième propriété que nous avons étudiée concerne la mise en écoulement des gels de noir de carbone. Lorsqu'on leur applique une contrainte, les gels de noir de carbone cassent au bout d'un temps d'autant plus court que la contrainte est élevée : le temps de fluidification décroît exponentiellement avec la contrainte appliquée. Des mesures de vélocimétrie nous ont permis de montrer que la rupture est précédée par un régime de déformation plastique lorsque la géométrie de cisaillement présente des parois rugueuses. Nous avons aussi montré que la manière dont le gel est précisailé, et plus précisément le sens dans lequel le gel est précisailé, est très importante et change de façon quantitative le temps au bout duquel le gel sera fluidifié. La fluidification a aussi été étudiée à l'aide d'une contrainte oscillante. Dans ce cas, les temps de fluidification évoluent de la même manière que dans le cas d'une contrainte constante, ce qui suggère un mécanisme similaire. Enfin, nous avons aussi voulu étudier la fluidification en imposant non pas une contrainte, mais un taux de cisaillement. La contrainte nécessaire pour imposer le taux de cisaillement présente un ou deux maxima. De façon surprenante, nous avons observé que l'application d'un taux de cisaillement ne conduisait pas

nécessairement à la mise en écoulement du gel. La mise en écoulement n'intervient que pour des taux de cisaillement suffisamment élevés. Cette transition entre un régime où le gel est mis en écoulement et un régime où le gel glisse aux parois est corrélée à la forme de la réponse en contrainte. Il est intéressant de constater que l'influence des parois sur le scénario de mise en écoulement est importante lorsque la contrainte est constante ou lorsque l'on impose un taux de cisaillement. Ainsi, sous cisaillement en géométrie lisse, nous avons pu observer des bandes de cisaillement stables sur des temps longs (qui suggèrent que l'état stationnaire est atteint) alors que de tels écoulements hétérogènes sont transitoires en géométrie rugueuse. Toutefois en oscillation, les temps de fluidification changent avec les conditions aux limites, mais la manière dont le gel est mis en écoulement reste similaire.

Plusieurs questions restent néanmoins en suspens. Dans le cas de la structuration des gels de noir de carbone, nous avons observé que la structuration n'apparaît pas pour des taux de cisaillement « trop » faibles. Ce phénomène vient probablement du fait que lorsque le taux de cisaillement est très faible, il est plus favorable pour le noir de carbone de glisser aux parois que de se déformer pour former un rouleau. Toutefois, nous n'avons pas étudié ce régime. Une autre question ouverte est liée à la stabilité de ces structures. À la fois dans le cas des gels de noir de carbone et dans les suspensions de billes de verre, les structures finissent par se casser. Dans les deux cas cette instabilité pourrait s'expliquer par la différence de densité entre le fluide suspendant et les particules en suspension. Afin de confirmer ce point, il aurait été intéressant de réaliser des expériences en géométrie de Couette avec un fluide et des particules attractives de même densité. La géométrie de Couette permettrait d'accéder à une déformation infinie avec un gap homogène, mais le gap étant important, elle nécessitera des particules de « grande » taille (de l'ordre de quelques dizaines de μm probablement).

Dans le cas de la fluidification, les parois semblent jouer un rôle subtil, en particulier lorsque l'on impose le taux de cisaillement. En effet, des bandes de cisaillement stables apparaissent en géométrie lisse alors que le gel glisse en géométrie rugueuse. La taille et la nature de ces bandes de cisaillement, ainsi que la présence d'un écoulement tridimensionnel restent néanmoins à étudier en détail. De plus, nos études préliminaires indiquent que la fluidification se déroule de façon homogène selon la hauteur de la géométrie de Couette. Ce point reste toutefois à confirmer à l'aide d'une technique d'imagerie bidimensionnelle disposant d'une meilleure résolution temporelle que celle que nous avons présentée ici. De même, il faudrait poursuivre l'étude fréquentielle en oscillation aux basses fréquences afin de pouvoir confirmer ou infirmer la présence d'un maximum de la contrainte caractéristique σ_0 . Le modèle développé par Lindström *et al.* [2012] peut sans doute être étendu au cas d'une contrainte oscillante, ce qui pourrait permettre de prédire le comportement du temps de fluidification en fonction de la fréquence.

Annexes

Annexe A

Simulation numérique de lits fluidisés

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| A.1 | Introduction | 164 |
| A.2 | Équations continues | 165 |
| A.2.1 | Conservation de la masse de grains | 165 |
| A.2.2 | Conservation de la quantité de mouvement du fluide | 166 |
| A.2.3 | Conservation de la quantité de mouvement pour les grains | 166 |
| A.3 | Méthode de résolution | 167 |
| A.3.1 | Principe de l'algorithme de résolution | 167 |
| A.3.2 | Méthode de discrétisation spatiale | 168 |
| A.3.3 | Conditions aux limites | 169 |
| A.3.4 | Schéma « upwind » | 170 |
| A.3.5 | Calcul de la porosité | 171 |
| A.3.6 | Choix du coefficient dans la force d'interaction | 172 |
| A.3.7 | Trouver la force tout en satisfaisant les actions réciproques | 173 |
| A.4 | Résultats | 173 |
| A.4.1 | Choix des paramètres physiques | 173 |
| A.4.2 | Exemple de simulation | 174 |
| A.4.3 | Courbe d'expansion | 175 |
| A.5 | Bilan | 176 |

A.1 Introduction

Cette annexe présente les travaux effectués en collaboration avec Yuri Dumaresq Sobral (Universidade de Brasília) dans le but de simuler des suspensions et plus particulièrement des lits fluidisés, c'est-à-dire des suspensions denses de particules soumises à un écoulement vertical qui s'oppose à la gravité. Toutefois, la méthode développée s'applique a priori dès que l'on étudie un fluide dans lequel sont présents de nombreux grains et seuls les paramètres physiques et les conditions aux limites sont à changer en fonction du problème étudié (sédimentation, lit fluidisé, suspension cisailée...). L'objectif est, au-delà de l'étude des lits fluidisés, d'améliorer les simulations de structuration présentées au chapitre 5 (page 69) en prenant en compte de façon plus réaliste l'écoulement du fluide.

Lorsque l'on place des particules immergées dans un récipient et que l'on impose une vitesse au fluide en bas du récipient, il y a trois régimes possibles. Dans le cas d'une vitesse extrêmement faible, les grains restent dans un état compact. Lorsque la vitesse du fluide est plus grande que la vitesse de sédimentation d'une particule, toutes les particules sont advectées vers le haut. Les régimes intermédiaires correspondent aux lits fluidisés et présentent certaines instabilités [Sundaresan, 2003]. Certaines de ces instabilités ne sont pas parfaitement comprises et l'étude numérique est un moyen complémentaire des expériences pour essayer de les comprendre. De plus, de tels comportements peuvent permettre de valider le schéma numérique et les hypothèses utilisées si la simulation parvient à les reproduire.

Un système tel que les suspensions peut-être étudié à plusieurs échelles. Tout d'abord, à l'échelle microscopique, on peut étudier le mouvement de chaque grain individuellement et résoudre le champ de vitesse microscopique du fluide. Une étude numérique à cette échelle nécessite une discrétisation du champ de vitesse du fluide à une échelle bien inférieure à celle des grains, éventuellement avec un maillage qui s'adapte aux nouvelles positions des grains à chaque pas de temps afin de bien résoudre l'écoulement du fluide. Cette méthode présente l'avantage de se baser sur les lois microscopiques et donc de faire un minimum d'hypothèses. Elle nécessite néanmoins une puissance de calcul considérable pour intégrer les équations du fluide.

Une autre méthode consiste à étudier le fluide à une échelle grande devant celle de la particule et à le considérer comme un continuum à deux phases [Anderson et Jackson, 1967]. Cette description permet de voir le milieu comme un fluide continu et de le simuler rapidement et sur des volumes grands. Toutefois, il est nécessaire de fixer une rhéologie au fluide et de considérer un modèle d'interaction entre la phase liquide et la phase « grain » [Duru *et al.*, 2002]. De plus, ce genre de modélisation peut dans certains cas conduire à des concentrations irréalistes en particules (moins d'une particule dans un certain volume) puisque le champ de concentration est traité comme un continuum.

Enfin, il est possible de considérer le milieu à une échelle intermédiaire dites *mésoscopique* où les grains sont étudiés individuellement, mais où le fluide n'est pas résolu à l'échelle microscopique. Cette méthode combine donc les avantages des deux précédentes : (i) les particules étant étudiées individuellement, leurs collisions sont bien résolues et (ii) le fluide étant étudié à une échelle moyennée, les simulations sont moins exigeantes en puissance de calcul que celles qui considèrent un modèle microscopique (à titre de comparaison, une simulation équivalente prend une semaine sur un super

calculateur pour le modèle microscopique et une nuit sur un processeur d'ordinateur de bureau pour ce modèle mésoscopique). Toutefois, se placer à une échelle intermédiaire combine aussi les inconvénients : il est nécessaire de se donner un modèle d'interaction entre le fluide et les particules puisque l'on ne résout pas le champ de vitesse et de pression dans le milieu. De plus, il faut s'assurer que le principe des actions réciproques est respecté : la quantité de mouvement cédée par les grains du fait de leur interaction avec le fluide doit bien entendu être considérée comme un terme de source pour ce dernier. Ce type de méthode a déjà été implémenté pour essayer de résoudre certains problèmes (par exemple par Xu et Yu [1997]; Lim *et al.* [2006, 2007]).

Les simulations que nous avons réalisées sont basées sur cette dernière approche. Nous travaillons pour le moment à deux dimensions (x, y) et les champs étudiés (en particulier la pression du fluide P et sa vitesse \vec{u}) sont donc des fonctions des trois variables x, y, t où t est le temps. Un schéma du système étudié est présenté sur la figure A.1. La profondeur W (selon la direction z orthogonale au plan de la figure) n'est utilisée que pour le calcul de concentration. Cela revient à considérer des sphères confinées entre deux plaques écartées d'une distance légèrement supérieure au diamètre des sphères.

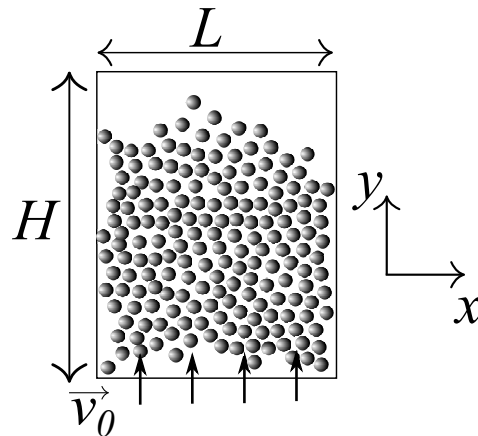


FIGURE A.1 – Schéma d'un lit fluidisé dans une cellule de hauteur H et de largeur L . Le fluide est injecté par le bas à une vitesse \vec{v}_0 et tend à diminuer la compacité du milieu.

A.2 Équations continues

A.2.1 Conservation de la masse de grains

Les vitesses dans le milieu (quelques dizaines de centimètres par seconde) sont très petites devant la vitesse des ondes de compression (~ 300 m/s). L'écoulement « réel » du fluide est donc incompressible : $\vec{\nabla} \cdot \vec{u}_{\text{reel}} = 0$. Toutefois, dans notre modèle, les équations pour le fluide sont moyennées sur une échelle plus grande que la taille des grains, il faut donc prendre en compte le fait que le volume accessible au fluide est plus petit lorsque des grains sont présents et que sa vitesse doit augmenter par conservation du débit. De même, le mouvement d'un grain chasse du fluide dans la

région vers laquelle se dirige le grain et il en attire dans la région d'où vient le grain. Ainsi, l'équation de conservation de la masse pour les grains est :

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon \vec{u}) = 0, \quad (\text{A.1})$$

où $\epsilon(x, y, t) = 1 - \varphi$ est la porosité et φ la compacité. Ainsi $\epsilon = 1$ correspond à une situation où seul le fluide est présent et on revient au cas d'un écoulement incompressible.

A.2.2 Conservation de la quantité de mouvement du fluide

L'équation du mouvement pour le fluide s'obtient en moyennant l'équation microscopique sur une échelle plus grande que la taille des grains [Anderson et Jackson, 1967] :

$$\rho_f \epsilon \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} \right) = -\epsilon \vec{\nabla} P + \mu \epsilon \left(\Delta \vec{u} + \frac{1}{3} \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) \right) + \rho_f \epsilon \vec{g} - \vec{f} \quad (\text{A.2})$$

où ρ_f est la masse volumique du fluide, ϵ la porosité, \vec{u} le champ de vitesse du fluide à l'échelle moyennée, t le temps, P le champ de pression, μ la viscosité du fluide, \vec{g} le champ de pesanteur et \vec{f} la force « volumique » exercée par le fluide sur les grains (d'où le signe $-$).

A.2.3 Conservation de la quantité de mouvement pour les grains

Les grains sont ici considérés comme des éléments discrets et la façon de les considérer a été expliquée au paragraphe 5.2. La seule différence à prendre en compte est l'interaction avec le fluide. Dans le chapitre 5, le champ de vitesse du fluide était supposé connu et la force exercée sur la particule était proportionnelle à la différence de vitesse entre la particule et celle que le fluide aurait eu à la position de la particule. Ici, la vitesse du fluide n'est pas connue à l'avance et il faut donc prendre en compte la vitesse obtenue par la résolution de l'équation (A.2). La résolution numérique nécessite une discrétisation dans l'espace du champ de vitesse \vec{u} en des points de coordonnées $(x_i, y_j)_{0 < i < N_x + 1, 0 < j < N_y + 1}$. Soit une particule k à une position (x, y) et soient i et j les indices tels que $x_i < x < x_{i+1}$ et $y_j < y < y_{j+1}$, alors en posant $p_x = (x - x_i)/(x_{i+1} - x_i)$ et $p_y = (y - y_j)/(y_{j+1} - y_j)$, l'interpolation du champ de vitesse à la position de la particule est ¹ :

$$\begin{aligned} \vec{u}_{interp} &= p_x p_y \vec{u}(x_{i+1}, y_{j+1}, t) \\ &+ (1 - p_x) p_y \vec{u}(x_i, y_{j+1}, t) \\ &+ p_x (1 - p_y) \vec{u}(x_{i+1}, y_j, t) \\ &+ (1 - p_x) (1 - p_y) \vec{u}(x_i, y_j, t) \end{aligned}$$

1. La vitesse est en fait interpolée avec des coefficients différents pour ses composantes horizontale et verticale puisque les positions auxquelles sont calculées les vitesses u_x et u_y sont différentes ainsi que nous le verrons au paragraphe A.3.2

Une fois cette vitesse interpolée calculée, la force appliquée à la k -ième particule est : $\vec{F}_k = \alpha(\epsilon) (\vec{v}_k - \vec{u}_{interp})$, où $\alpha(\epsilon)$ est un préfacteur qui dépend de la porosité locale ϵ (elle aussi interpolé). Attention, ici \vec{F}_k n'est pas une force volumique par opposition à \vec{f} : il faudra donc être prudent au moment de s'assurer que l'on respecte le principe des actions réciproques.

A.3 Méthode de résolution

A.3.1 Principe de l'algorithme de résolution

L'évolution temporelle pour les grains est obtenue de la même façon qu'au paragraphe 5.2.2 (page 74). De la position des grains, on peut déduire le champ de porosité $\epsilon = 1 - \varphi$ ainsi que sa dérivée temporelle $\partial_t \epsilon \simeq (\epsilon(t + \delta t) - \epsilon(t)) / \delta t$.

Afin de résoudre l'équation de conservation de la quantité de mouvement pour le fluide (equation (A.2)), nous avons utilisé une méthode explicite en différence finie : la méthode de projection [Chorin, 1968]. Cette méthode consiste à résoudre l'équation du mouvement du fluide en passant par un intermédiaire de calcul \vec{u}^* qui serait le champ de vitesse au pas de temps suivant s'il n'y avait pas de gradient de pression. On pose $\vec{u}(x_i, y_i, t_n) = \vec{u}_n(x_i, y_i)$ où $t_n = n\delta t$ est le temps atteint au n -ième pas de temps. Avec ces notations, l'équation d'évolution sans la pression est :

$$\frac{\vec{u}^* - \vec{u}_n}{\delta t} = \frac{\mu}{\rho_f} \left[\Delta \vec{u}_n + \frac{1}{3} \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}_n) \right] + \vec{g} - \frac{\vec{f}_n}{\rho_f \epsilon_n} - (\vec{u}_n \cdot \vec{\nabla}) \vec{u}_n. \quad (\text{A.3})$$

Dans cette équation, la seule inconnue est \vec{u}^* qui est donc déterminée de façon directe en calculant numériquement les autres termes. Afin d'être capable de calculer le champ de vitesse au pas de temps suivant \vec{u}_{n+1} , il faut maintenant trouver le champ de pression. Pour ce faire, on utilise la relation liant \vec{u}^* , \vec{u}_{n+1} et P :

$$\frac{\vec{u}_{n+1} - \vec{u}^*}{\delta t} = -\frac{1}{\rho_f} \vec{\nabla} P. \quad (\text{A.4})$$

Toutefois, cette équation ne permet pas de remonter directement à la pression puisque \vec{u}_{n+1} est inconnu. Afin de trouver le champ de pression, nous allons donc utiliser l'équation de conservation de la masse (A.1) (page 166) au temps t_{n+1} qui nous donne : $\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_{n+1} \vec{u}_{n+1}) = -\partial_t \epsilon(t = t_{n+1})$. On va donc multiplier l'équation (A.4) par ϵ_{n+1} et en prendre la divergence :

$$\begin{aligned} \epsilon_{n+1} \frac{\vec{u}_{n+1} - \vec{u}^*}{\delta t} &= -\frac{\epsilon_{n+1}}{\rho_f} \vec{\nabla} P \\ \Rightarrow \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_{n+1} \vec{u}_{n+1}) &= -\frac{\delta t}{\rho_f} \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_{n+1} \vec{\nabla} P) + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_{n+1} \vec{u}^*) \\ \Rightarrow -\frac{\partial \epsilon}{\partial t} \Big|_{n+1} &= -\frac{\delta t}{\rho_f} \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_{n+1} \vec{\nabla} P) + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_{n+1} \vec{u}^*) \\ \Rightarrow \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_{n+1} \vec{\nabla} P) &= \frac{\rho_f}{\delta t} \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_{n+1} \vec{u}^*) + \frac{\rho_f}{(\delta t)^2} (\epsilon_{n+1} - \epsilon_n). \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Dans cette équation, la seule inconnue restante est le champ de pression P . De plus l'équation est presque de la forme $\Delta P = S$ avec S un champ connu, ce qui est un problème bien connu numériquement. Il convient de noter que l'évolution des particules est calculée avant celle du fluide et que ϵ_{n+1} est donc connu à ce moment. Le champ de pression est alors calculé à partir de l'équation (A.5) grâce à un algorithme Gauss-Siedel avec une accélération SOR (« Successive OverRelaxtion » en anglais) [Young, 1950]. Une fois le champ de pression connu, \vec{u}_{n+1} est déduit de la relation :

$$\vec{u}_{n+1} = \vec{u}^* - \frac{\delta t}{\rho_f} \vec{\nabla} P \quad (\text{A.6})$$

A.3.2 Méthode de discrétisation spatiale

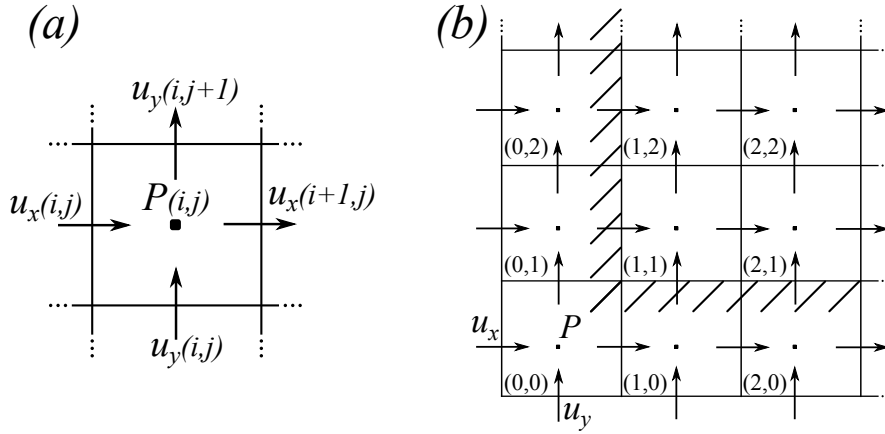


FIGURE A.2 – Schéma de la méthode de discrétisation utilisée. (a) Agrandissement au niveau de la cellule indexée par i et par j . (b) Coin en bas à gauche du domaine modélisé. La limite du domaine physique est indiquée par les hachures : les points indexés par $i = 0$ ou $j = 0$ sont donc des points en dehors du domaine physique.

Afin de pouvoir résoudre numériquement le problème, les équations sont discrétisées non seulement dans le temps, mais aussi dans l'espace. Nous avons choisi une discrétisation sur une grille décalée [Shih *et al.*, 1989] de pas $\delta x, \delta y$. Cela signifie que dans la cellule indexée par i, j , la pression, la composante verticale du champ de vitesse et la composante horizontale du champ de vitesse sont calculées en différents points :

- La pression $P_{i,j}$ est calculée en $(x = (i - \frac{1}{2}) \delta x ; y = (j - \frac{1}{2}) \delta y)$
- La composante verticale du champ de vitesse $u_{y_{i,j}}$ est calculée au point de coordonnées $(x = (i - 1) \delta x ; y = (j - \frac{1}{2}) \delta y)$
- La composante horizontale du champ de vitesse $u_{x_{i,j}}$ est calculée au point de coordonnées $(x = (i - \frac{1}{2}) \delta x ; y = (j - 1) \delta y)$

Cette méthode de discrétisation est illustrée sur la figure A.2 et s'adapte particulièrement bien au calcul des dérivées spatiales. Par exemple pour calculer la divergence du champ de vitesse $\vec{\nabla} \cdot \vec{u}$ au point où l'on calcule la pression, la formule est simplement :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} \simeq \frac{u_x(i+1, j) - u_x(i, j)}{\delta x} + \frac{u_y(i, j+1) - u_y(i, j)}{\delta y} \quad (\text{A.7})$$

Cette formule est une approximation à l'ordre 2 de la dérivée. Les points indexés par $i = 0$ ou $j = 0$ correspondent donc à des points en dehors du domaine physique. Ils servent à imposer les conditions aux limites. Ce point est détaillé dans le prochain paragraphe.

A.3.3 Conditions aux limites

Cas du fluide

Dans un problème aux dérivées partielles, il est nécessaire d'imposer les conditions aux limites. Dans le problème des lits fluidisés, les bords gauche et droit sont immobiles et la condition aux limites que nous imposons est donc $\vec{u} = \vec{0}$ à la paroi. Pour la vitesse normale à la paroi, cela se traduit par $u_x(i = 1, j = 0)$. Pour la vitesse tangentielle u_y , elle n'est pas calculée sur la paroi et on ne peut donc pas simplement imposer $u_y(i = 1, j = 0)$. Afin d'imposer une vitesse nulle à la paroi, on fixe donc pour tout j , $u_y(i = 0, j) = -u_y(i = 1, j)$. De cette façon l'interpolation du champ de vitesse entre ces deux points est nulle à la paroi.

Pour le bord inférieur, il s'agit de l'endroit où le fluide est injecté. Il est donc possible a priori de travailler à pression imposée ou à débit imposé. Afin d'être cohérent avec les expériences auxquelles nous voulons comparer nos résultats, nous avons choisi de travailler à vitesse imposée. Pour le bord supérieur, nous avons choisi une condition de sortie « libre » : $\partial_y \vec{u} = \vec{0}$. De même que sur les bords gauche et droit, on assigne une valeur au point fictif à l'extérieur du domaine afin de fixer la valeur de la dérivée sur la paroi.

Une fois les conditions aux limites sur la vitesse imposées, il faut imposer celle pour la pression. Les conditions aux limites pour la pression se déduisent de l'équation de conservation de la quantité de mouvement (équation (A.2), page 166) : le gradient de pression est calculé au niveau de la paroi et la valeur de la pression à l'extérieur du domaine est fixée afin de satisfaire la dérivée sur la paroi. C'est-à-dire pour la paroi gauche par exemple :

$$\vec{\nabla} P \Big|_{x=0, y=y_j} = \frac{P(1, j) - P(0, j)}{\delta_x} \Rightarrow P(0, j) = P(1, j) - \delta_x \vec{\nabla} P \Big|_{x=0, y=y_j} \quad (\text{A.8})$$

Les conditions aux limites présentées ici concernent le problème des lits fluidisés. Toutefois, seules ces conditions aux limites ont besoin d'être changées pour modéliser un autre problème. Par exemple pour modéliser un cisaillement simple, il suffit² d'imposer $u_x = \dot{\gamma}H$, $u_y = 0$ sur la paroi du haut, $u_x = 0$, $u_y = 0$ sur celle du bas et des conditions aux limites périodiques sur les parois gauche et droite.

Cas des particules

Pour les particules, les bords sont rigides et les collisions sont traitées de façon élastique selon l'équation (5.5) (page 73). Le bord inférieur est constitué de trois rangées

2. Il « suffit » de changer les conditions aux limites, mais cela reste délicat compte tenu des différents bords et coins qui entraînent des formules différentes. Ainsi, bien que le temps de calcul pour imposer les conditions aux limites soit faible, le code correspondant contient de nombreuses lignes et est facilement source d'erreur. Il convient donc de ne pas négliger la difficulté « pratique » de cette étape.

de particules qui servent de « distributeur » afin d'homogénéiser l'écoulement entrant. Ces particules oscillent verticalement à une fréquence f de 2 Hz afin d'exciter des ondes planes.

A.3.4 Schéma « upwind »

Le terme d'advection $(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u}$ doit être discrétisé avec soin. En effet, une discrétisation « naïve » en prenant une dérivée centrée conduit à une instabilité numérique. Ce terme est donc discrétisé avec un schéma dit « upwind », c'est-à-dire qui prend en compte la vitesse d'advection [Courant *et al.*, 1952; Patankar, 1980].

Considérons l'exemple d'un champ scalaire A quelconque. Un schéma centré pour la dérivée par rapport à x de A donne :

$$u_x \partial_x A(i, j) = u_x \frac{A(i+1, j) - A(i-1, j)}{2 \delta x}$$

À l'inverse, un schéma « upwind » d'ordre 1 donnerait :

$$u_x \partial_x A(i, j) = \begin{cases} u_x \frac{A(i, j) - A(i-1, j)}{\delta x} & \text{si } u_x > 0 \\ u_x \frac{A(i+1, j) - A(i, j)}{\delta x} & \text{si } u_x < 0 \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

On prend ainsi en compte en quelque sorte le fait que le terme $(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) A = u_x \partial_x A + u_y \partial_y A$ advecte de l'information contenue dans A à la vitesse \vec{u} .

Le schéma « upwind » présenté ci-dessus est un schéma d'ordre 1, ce qui est regrettable compte tenu que nous avons codé toutes les dérivées spatiales à l'ordre 2. Un schéma upwind d'ordre 2 sur le modèle précédent consisterait à choisir :

$$u_x \frac{3A(i, j) - 2A(i-1, j) + A(i-2, j)}{2 \delta x} \quad \text{si } u_x > 0.$$

Toutefois, une telle formule nécessite de prendre en compte des points éloignés, ce qui engendre un effet de moyenne et pose des problèmes de conditions aux limites (puisqu'il n'existe qu'un seul point fictif).

Une solution est d'utiliser un schéma « upwind » d'ordre 2 « compact ». La contrepartie étant qu'il faut différencier quatre cas en fonction des signes des composantes horizontale et verticale de la vitesse. Pour obtenir ce schéma, on utilise des développements limités de fonction à deux variables.

Pour une fonction f , les développements limités à l'ordre 2 sont (par convention, la fonction est évaluée au point (x, y) si ce n'est pas précisé) :

$$\begin{aligned} f(x+dx, y+dy) &= f + dx \partial_x f + dy \partial_y f + \frac{dx^2}{2} \partial_{xx} f + \frac{dy^2}{2} \partial_{yy} f + \frac{dx dy}{2} \partial_{xy} f + \mathcal{O}((dx^2 + dy^2)^{\frac{3}{2}}) \\ f(x+dx, y) &= f + dx \partial_x f + 0 + \frac{dx^2}{2} \partial_{xx} f + 0 + 0 + \mathcal{O}((dx^2 + dy^2)^{\frac{3}{2}}) \\ f(x+dx, y-dy) &= f + dx \partial_x f - dy \partial_y f + \frac{dx^2}{2} \partial_{xx} f + \frac{dy^2}{2} \partial_{yy} f - \frac{dx dy}{2} \partial_{xy} f + \mathcal{O}((dx^2 + dy^2)^{\frac{3}{2}}) \\ f(x, y+dy) &= f + 0 + dy \partial_y f + 0 + \frac{dy^2}{2} \partial_{yy} f + 0 + \mathcal{O}((dx^2 + dy^2)^{\frac{3}{2}}) \\ f(x-dx, y+dy) &= f - dx \partial_x f + dy \partial_y f + \frac{dx^2}{2} \partial_{xx} f + \frac{dy^2}{2} \partial_{yy} f - \frac{dx dy}{2} \partial_{xy} f + \mathcal{O}((dx^2 + dy^2)^{\frac{3}{2}}) \end{aligned}$$

En faisant une combinaison linéaire des différentes équations avec des coefficients $\frac{1}{2}$; -1 ; 0 ; -1 et $\frac{1}{2}$, on trouve :

$$\frac{1}{2}f(x+dx, y+dy) - f(x+dx, y) - f(x, y+dy) + \frac{1}{2}f(x-dx, y+dy) = f - dx\partial_x f + \mathcal{O}((dx^2+dy^2)^{\frac{3}{2}})$$

De cette façon, la discrétisation de la dérivée partielle $\partial_x A(i, j)$ dans le terme $(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{A}$ et dans le cas où $u_x < 0$ et $u_y < 0$ devient :

$$\partial_x A(i, j) = \frac{1}{\delta x} \left(-\frac{1}{2}A(i-1, j+1) + A(i, j+1) - \frac{1}{2}A(i+1, j+1) - A(i, j) + A(i+1, j) \right)$$

Ce schéma « upwind » ne prend donc en compte que des points en $i \pm 1$ et $j \pm 1$ d'où son appellation de schéma « compact ». L'utilisation de cette méthode de discrétisation peut sembler compliquée pour un gain minime puisque sur l'exemple d'un champ de vitesse fictif $u_x = x^2 + y^2$; $u_y = -x - y$ avec une grille 30×50 dans un domaine de taille $1 \times 1,5 \text{ cm}^2$, l'écart relatif entre les deux méthodes est inférieur à 10^{-11} . Toutefois, l'algorithme est extrêmement stabilisé par l'utilisation de cette méthode [Swanson et Turkel, 1992; Sengupta *et al.*, 2003].

A.3.5 Calcul de la porosité

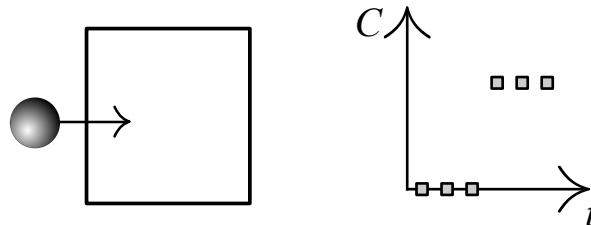


FIGURE A.3 – Évolution de la compacité calculée en un point dans le cas où la moyenne est réalisée de façon naïve. La compacité passe brutalement de 0 à sa valeur finale. La valeur de la dérivée $\partial_t \epsilon$ calculée numériquement dépend donc très fortement du pas de temps choisi.

Le calcul de la fraction volumique est un point délicat. En effet, l'idée la plus simple et généralement employée consiste à considérer que la fraction volumique en particules dans une cellule est simplement la somme des volumes des particules dont le centre est dans la cellule, divisée par le volume de cette dernière. Toutefois, cette méthode présente un inconvénient majeur : lorsqu'une particule rentre dans une cellule à l'instant t , la fraction volumique varie brutalement entre l'instant $t - \delta t$ et l'instant t . Ce point est problématique puisque le terme $\partial_t \epsilon$ apparaît dans les équations. De plus, numériquement la dérivée de ϵ est approximée par différence finie : $\partial_t \epsilon \sim (\epsilon(t) - \epsilon(t - \delta t)) / \delta t$. Or, en appliquant la méthode décrite précédemment, la différence $\epsilon(t) - \epsilon(t - \delta t)$ est indépendante du pas de temps choisi puisque la particule ne participe pas à la fraction volumique avant que son centre ne rentre dans le volume de la cellule. Le terme $\partial_t \epsilon$ calculé numériquement est donc très fortement dépendant du pas de temps, ce qui

n'est pas raisonnable. Ce problème est illustré sur la figure A.3. De plus, le pas de temps étant généralement faible, ce terme conduit à de très grandes valeurs ce qui crée des fluctuations importantes du champ de vitesse sans raison physique. Il est donc nécessaire de considérer une fonction de pondération plus lisse.

Nous avons choisi une fonction constituée localement par des polynômes d'ordre 4. Ce choix nous permet d'obtenir une fonction continue, de dérivées première, seconde et troisième continues tout en étant à support compact. Pour une particule positionnée en (x, y) , on considère qu'elle participe à la fraction volumique de la cellule (i, j) avec un poids $g(\frac{x-x_i}{\delta x}, \frac{y-y_i}{\delta y})$ qui ne dépend que des distances verticale et horizontale entre la particule et la cellule. La fonction g est de la forme $g(a, b) = h(a) \times h(b)$ où $a = \frac{x-x_i}{\delta x}$ et $b = \frac{y-y_i}{\delta y}$.

$$h(a) = \begin{cases} 1 & \text{si } |a| < L_1 \\ 1 - \frac{12}{5} \frac{(|a|-L_1)^2}{L_2^2} + \frac{8}{5} \frac{(|a|-L_1)^4}{L_2^4} & \text{si } L_1 < |a| < L_1 + \frac{1}{2}L_2 \\ \frac{12}{5} \frac{(|a|-L_1-L_2)^2}{L_2^2} - \frac{8}{5} \frac{(|a|-L_1-L_2)^4}{L_2^4} & \text{si } L_1 + \frac{1}{2}L_2 < |a| < L_1 + L_2 \\ 0 & \text{si } L_1 + L_2 < |a| \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

La figure A.4 présente la courbe correspondante. La fonction g n'est pas normée. Son

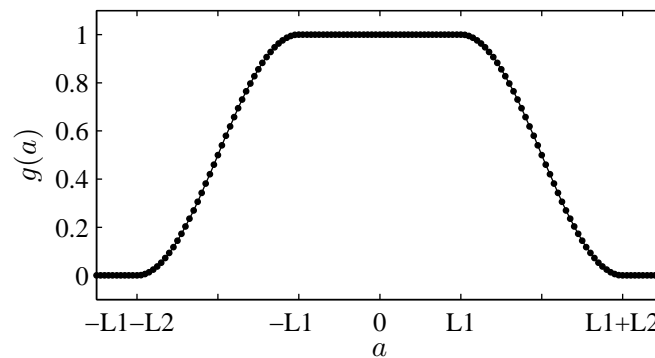


FIGURE A.4 – Fonction de pondérations utilisée pour le calcul de la compacité locale. La fonction et ses trois premières dérivées sont continues.

intégrale est donc calculée au début de la simulation. L'intégrale est calculée numériquement afin de prendre en compte la géométrie du problème de façon automatique. La fraction volumique dans la cellule (i, j) est donc :

$$\varphi(i, j) = \frac{\sum_{i=1}^N g(\frac{x-x_i}{\delta x}, \frac{y-y_i}{\delta y}) V_i}{\int_V g(\frac{\tilde{x}-x_i}{\delta x}, \frac{\tilde{y}-y_i}{\delta y}) d\tilde{x}d\tilde{y}}$$

A.3.6 Choix du coefficient dans la force d'interaction

Pour une suspension dense fluidisée ou qui sédimente, on s'attend à une force volumique de la forme [Richardson et Zaki, 1954] :

$$f = \frac{\Delta\rho g}{v_t} \times \frac{1-\epsilon}{\epsilon^n} \Delta v,$$

où δv est la différence moyenne entre la vitesse du fluide et celle des particules et l'exposant n dépend du problème étudié. Toutefois, nous avons surtout besoin de la force individuelle sur une particule. Or, par définition, $f = \frac{\sum_{i=1}^{N_p} F_i}{V_t}$ où N_p est le nombre de particules dans le volume V_t . Cela implique que $\sum_{i=1}^{N_p} F_i = f \times V_t$. Par ailleurs, $\sum_{i=1}^{N_p} F_i = N_p \times \langle F \rangle$ et N_p dépend de ϵ : $\varphi = 1 - \epsilon = \frac{N_p V_p}{V_t}$ d'où $N_p = (1 - \epsilon) \frac{V_t}{V_p}$. On obtient donc :

$$N_p \times \langle F \rangle = f \times V_t \quad (\text{A.11})$$

$$(1 - \epsilon) \frac{V_t}{V_p} \langle F \rangle = f V_t \quad (\text{A.12})$$

$$\langle F \rangle = \frac{V_p}{1 - \epsilon} f = \frac{\Delta \rho g V_p}{v_t} \times \frac{1}{\epsilon^n} \Delta v \quad (\text{A.13})$$

Nous considérerons donc une force d'interaction du fluide sur les particules de la forme

$$\vec{F}_i = \frac{\alpha}{\epsilon^n} (\vec{u}_{interp} - \vec{v}_i)$$

A.3.7 Trouver la force tout en satisfaisant les actions réciproques

Une fois effectué le calcul des forces visqueuses subies par les particules, il faut en déduire la force volumique subie par le fluide. En chaque point, la force volumique est initialisée à 0. Ensuite, pour chaque particule, on augmente la force subie par les nœuds voisins d'une façon similaire à l'interpolation de la vitesse :

$$\begin{aligned} f_x(i, j) &\leftarrow f_x(i, j) + (1 - p_x)(1 - p_y)F_k \\ f_x(i + 1, j) &\leftarrow f_x(i + 1, j) + p_x(1 - p_y)F_k \\ f_x(i, j + 1) &\leftarrow f_x(i, j + 1) + (1 - p_x)p_y F_k \\ f_x(i + 1, j + 1) &\leftarrow f_x(i + 1, j + 1) + p_x p_y F_k \end{aligned}$$

Il faut ensuite diviser la force obtenue par le volume de la cellule, c'est-à-dire $\delta x \delta y W$ au milieu du domaine, $\frac{1}{2} \delta x \delta y W$ sur les bords et $\frac{1}{4} \delta x \delta y W$ dans les coins. Nous avons vérifié l'égalité $\sum_{k=1}^N \vec{F}_k = \sum_{i,j} \vec{f}_{i,j} V_{i,j}$ numériquement, ce qui confirme que l'on vérifie bien le principe des actions réciproques.

A.4 Résultats

A.4.1 Choix des paramètres physiques

Dans le cas simulations d'écoulement de fluide, l'équation d'évolution peut être adimensionnée par le nombre de Reynolds $Re = \rho_f L V / \mu$ et les simulations sont donc réalisées avec des paramètres adimensionnés. Dans le cas des lits fluidisés, il n'est pas possible de procéder de la même façon car aucun paramètre sans dimension n'a été trouvé à ce jour pour adimensionner les équations. Toutes les grandeurs sont donc présentées dans leur « vraie » unité. Nous avons choisi des paramètres proches de ceux des

expériences réalisées par Duru *et al.* [2002] afin de pouvoir comparer nos résultats. Les grains sont ici polydisperses contrairement au chapitre 5, cela permet d'éviter d'obtenir un état cristallin, ce qui est facilement le cas avec des sphères monodisperses. Le diamètre des grains est $0,9 \pm 0,1$ mm, les dimensions de la cellule sont de l'ordre de quelques centimètres de large et quelques dizaines de centimètres de haut. Les simulations sont réalisées avec quelques milliers de grains (densité 2,5) dans de l'eau. La taille du maillage pour le champ de vitesse du fluide est d'environ deux tailles de grains.

Une telle simulation coûte environ une dizaine d'heures de calcul pour obtenir 20 s d'évolution du lit fluidisé avec un pas de temps $\delta t = 10^{-6}$ sur un ordinateur de bureau. Cette vitesse est toutefois susceptible d'être augmentée en améliorant l'algorithme de calcul de la pression. En effet, l'algorithme SOR a été choisi pour sa simplicité d'implémentation, ce qui permet dans un premier temps de tester les hypothèses physiques. L'implémentation d'un algorithme plus performant représentant un important investissement.

A.4.2 Exemple de simulation

Nous avons réalisé des simulations afin de tester notre code. Un exemple de champ de vitesse, de compacité et de position des grains obtenu par simulation est présenté sur la figure A.5. Le champ de vitesse du fluide est représenté par les flèches. La couleur visible derrière les grains représente le champ de compacité. Le comportement que l'on observe est raisonnable : il n'y a pas d'erreur grossière dans le code. La figure A.8 (page 177) présente l'évolution temporelle des différentes quantités dans la même simulation. Les particules ont été cachées afin de ne pas gêner la visibilité. On observe tout d'abord que l'ensemble des particules se soulève, puis le lit se déstabilise : l'un des cotés (à gauche) s'affaisse et le fluide passe de façon préférentielle de l'autre coté (à droite). Ce type de comportement est effectivement observé dans les expériences.

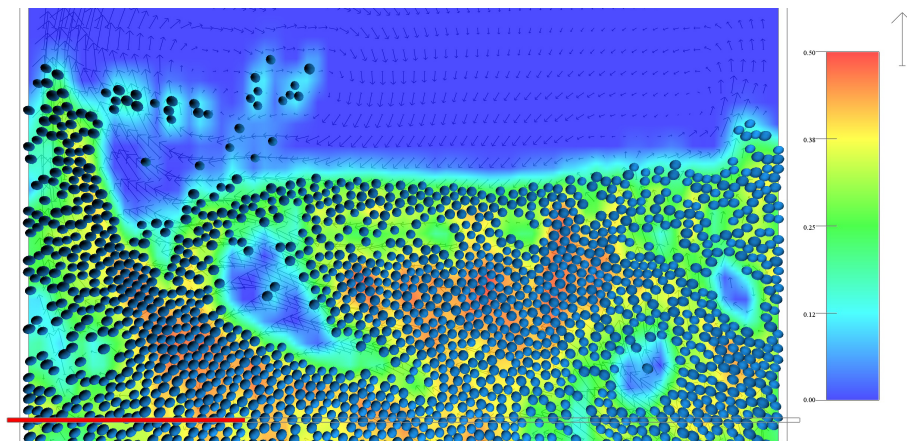


FIGURE A.5 – Exemple de champ de vitesse (représenté par les flèches), de compacité (représenté par la couleur, de 0 à 50%) et de position des grains dans une simulation. La largeur du domaine est 7,2 cm et la figure représente une tranche d'environ 3 cm. La vitesse imposée en bas du domaine est de 3 cm/s. La flèche en haut à droite donne l'échelle de vitesse et correspond à 40 cm/s.

A.4.3 Courbe d'expansion

Afin de tester notre code de façon plus quantitative, nous avons réalisé des courbes d'expansion : on réalise des simulations avec différentes vitesses imposées en bas du lit fluidisé et on mesure la compacité moyenne du lit au cours du temps :

$$\langle \varphi \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{2 \langle y \rangle W L},$$

où V_i est le volume du i -ème grain, W la profondeur de la cellule (correspondant au diamètre de la plus grosse particule), L la largeur de la cellule et $\langle y \rangle$ la valeur moyenne de l'altitude des grains. Cette compacité est mesurée en supposant que les particules sont des sphères confinées dans un récipient à trois dimensions (d'où la présence du terme W). Les courbes de fraction volumique en grains au cours du temps à différentes vitesses sont présentées sur la figure A.6. La polydispersité des grains est de $\pm 10\%$. Les oscillations visibles pour les courbes à basse vitesse sont un artefact

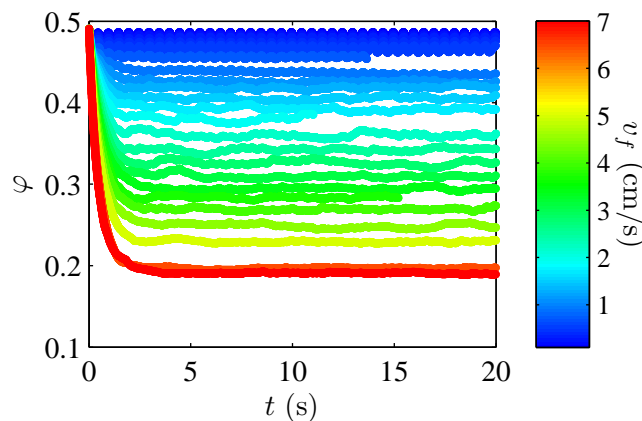


FIGURE A.6 – Évolution de la fraction volumique ϕ au cours du temps pour différentes vitesses v_f imposées en bas du domaine.

de mesure : en effet, le bas de la cellule oscille à une fréquence de 2 Hz pour essayer d'exciter des ondes planes, il aurait donc fallu prendre en compte non pas l'altitude des grains, mais leur distance par rapport au bas de la cellule. La courbe d'expansion est obtenue en moyennant la fraction volumique φ à l'état stationnaire ($t > 3$ s). Les résultats sont présentés sur la figure A.7 (a) et des résultats expérimentaux sont présentés sur la figure A.7 (b). L'accord entre les simulations et les expériences est très bon qualitativement. Toutefois, nous ne sommes pas parvenus à observer le régime d'ondes planes de concentration qui est censé apparaître lorsque la largeur du lit est comprise entre 10 et 20 diamètres de particules. Ce régime apparaît dans une gamme réduite de vitesses. Il est donc possible que nous n'ayons pas utilisé la bonne gamme de paramètres. Il est toutefois plus probable qu'il manque un « ingrédient » physique dans nos simulations qui empêche la déstabilisation du lit fluidisé lorsqu'il est confiné. Nous avons tenté de rajouter du frottement solide entre les grains et avec les parois, mais le comportement des simulations est resté similaire.

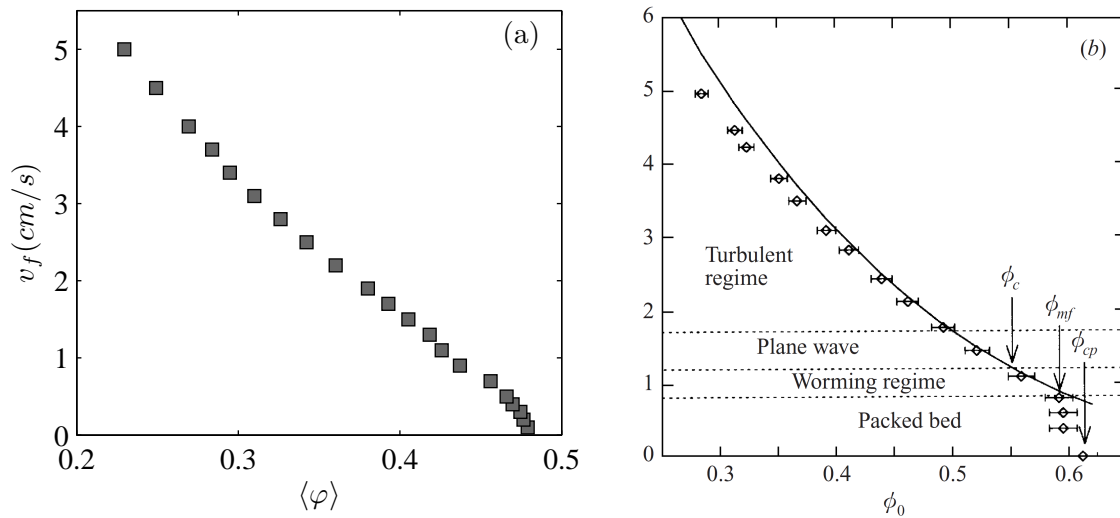


FIGURE A.7 – Courbe d’expansion : vitesse imposée v_f en bas du domaine en fonction de la fraction volumique correspondante. La figure (a) correspond à nos simulations et la figure (b) a été obtenue expérimentalement dans des conditions similaires [Duru *et al.*, 2002].

A.5 Bilan

Ce travail, bien que préliminaire, est très prometteur compte tenu du bon accord obtenu entre les simulations et les expériences. Il reste toutefois à comprendre pourquoi le régime d’ondes planes de concentration n’a pas pu être observé. Il serait intéressant de rendre le code tri-dimensionnel afin de pouvoir réaliser des simulations de structuration dans des gels attractifs. De même, un travail sur les conditions aux limites permettrait de modéliser d’autres situations, comme par exemple la sédimentation en utilisant des conditions aux limites périodiques.

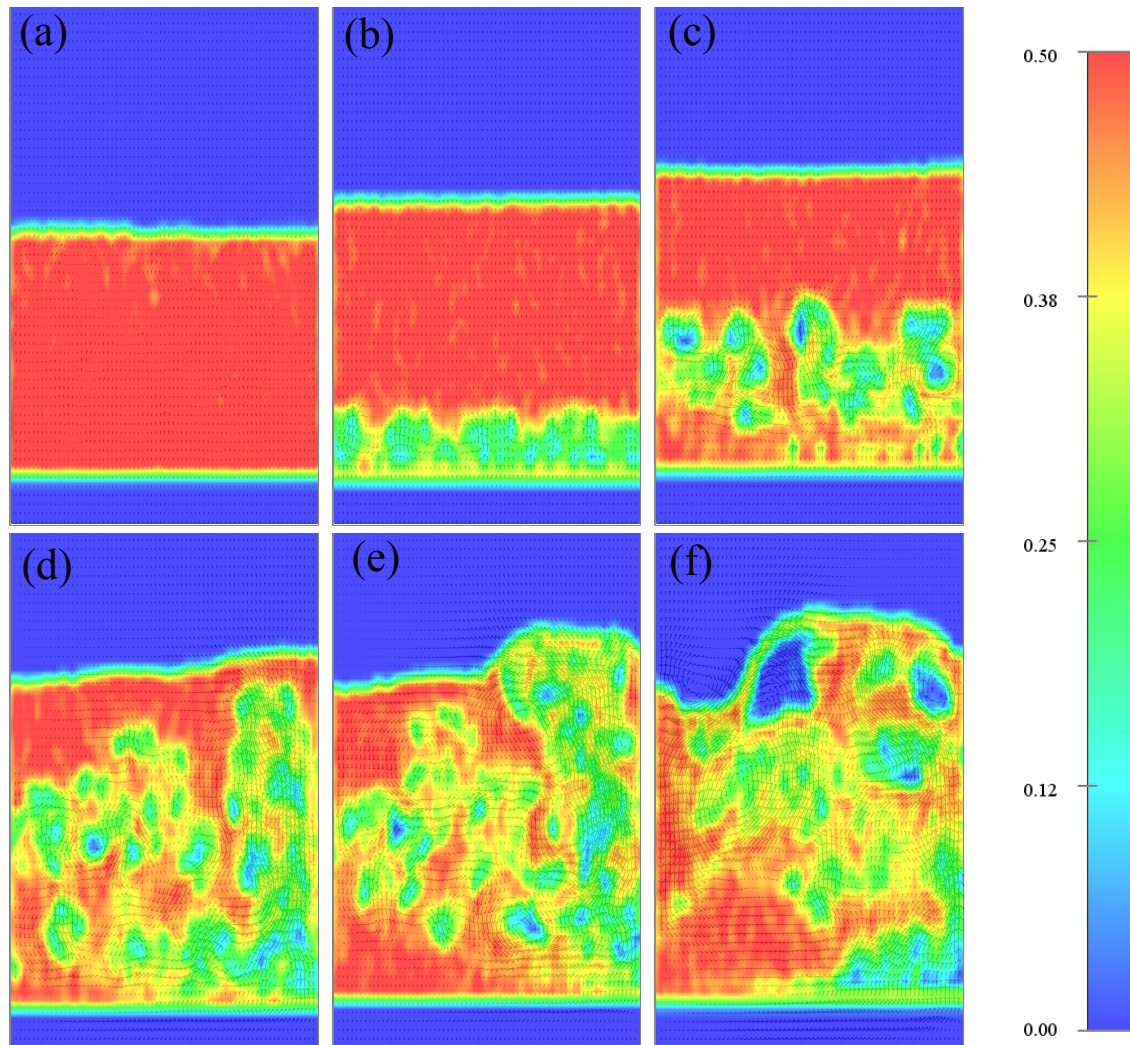


FIGURE A.8 – Évolution d'un lit fluidisé à partir de l'état initial (a). Les particules s'élèvent ensemble et une zone de faible concentration apparaît en bas du lit fluidisé (b), les particules retombent ensuite (c) puis une zone de plus basse concentration apparaît sur la droite (d). Le fluide passe donc préférentiellement par la zone de faible concentration et entraîne des particules vers le haut de la cellule (e-f).

Bibliographie

- B. J. ACKERSON et P. N. PUSEY : Shear-induced order in suspensions of hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 61:1033–1036, 1988.
- M. P. ALLEN et D. J. TILDESLEY : *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, New York, 1989.
- T. B. ANDERSON et R. JACKSON : Fluid mechanical description of fluidized beds. equations of motion. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 6(4):527–539, 1967.
- C. E. ANDRADE : On the viscous flow in metals, and allied phenomena. *Proceedings of the Royal Society of London*, 84:1, 1910.
- R. BALL, M. NAUENBERG et T. A. WITTEN : Diffusion-controlled aggregation in the continuum approximation. *Phys. Rev. A*, 29:2017–2020, 1984.
- T. BAUER, J. OBERDISSE et L. RAMOS : Collective rearrangement at the onset of flow of a polycrystalline hexagonal columnar phase. *Phys. Rev. Lett.*, 97:258303, 2006.
- L. BÉCU : *Fluides complexes sous cisaillement : rhéologie locale, écoulements inhomogènes et dynamiques spatio-temporelles*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2006.
- L. BÉCU, D. ANACHE, S. MANNEVILLE et A. COLIN : Evidence for three-dimensional unstable flows in shear-banding wormlike micelles. *Phys. Rev. E*, 76:011503, 2007.
- L. BÉCU, S. MANNEVILLE et A. COLIN : Yielding and flow in adhesive and nonadhesive concentrated emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, 96:138302, 2006.
- B. BERNE et R. PECORA : *Dynamic light scattering : with applications to chemistry, biology, and physics*. Dover Publications, 2000.
- J.-F. BERRET, D. C. ROUX, G. PORTE et P. LINDNER : Shear-induced isotropic-to-nematic phase transition in equilibrium polymers. *Europhysics Letters*, 25(7):521, 1994.
- J.-F. BERRET : Rheology of wormlike micelles : Equilibrium properties and shear banding transitions. In R. G. WEISS et P. TERECH, éditeurs : *Molecular Gels*, pages 667–720. Springer Netherlands, 2006.

- R. BESSELING, L. ISA, P. BALLESTA, G. PETEKIDIS, M. E. CATES et W. C. K. POON : Shear banding and flow-concentration coupling in colloidal glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 105:268301, 2010.
- P. BEZOT et C. HESSE-BEZOT : Fractal structure of carbon black agglomerates. *Carbon*, 36(4):467 – 469, 1998.
- L. BOCQUET, E. CHARLAIX et F. RESTAGNO : Comptes rendus physique. *Comptes Rendus PE*, 3(2):207–215, 2002.
- T. BOND et R. BERGSTROM : Light absorption by carbonaceous particles : An investigative review. *Aerosol Science and Technology*, 40(1):27–67, 2006.
- D. BONN, H. KELLAY, M. PROCHNOW, K. BEN-DJEMIAA et J. MEUNIER : Delayed fracture of an inhomogeneous soft solid. *Science*, 280(5361):265–267, 1998.
- R. BONNECAZE et M. CLOITRE : Micromechanics of soft particle glasses. In M. CLOITRE, éditeur : *High Solid Dispersions*, volume 236 de *Advances in Polymer Science*, pages 117–161. Springer Berlin / Heidelberg, 2010.
- P. E. BOUKANY, O. HEMMINGER, S.-Q. WANG et L. J. LEE : Molecular imaging of slip in entangled DNA solution. *Phys. Rev. Lett.*, 105:027802, 2010.
- G. BRAMBILLA, S. BUZZACCARO, R. PIAZZA, L. BERTHIER et L. CIPELLETTI : Highly nonlinear dynamics in a slowly sedimenting colloidal gel. *Phys. Rev. Lett.*, 106:118302, 2011.
- R. BUSCALL : Letter to the editor : Wall slip in dispersion rheometry. *Journal of Rheology*, 54(6):1177–1183, 2010.
- R. BUSCALL, T. H. CHOUDHURY, M. A. FAERS, J. W. GOODWIN, P. A. LUCKHAM et S. J. PARTRIDGE. : Towards rationalising collapse times for the delayed sedimentation of weakly-aggregated colloidal gels. *Soft Matter*, 5:1345–1349, 2009.
- P. T. CALLAGHAN : *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*. Oxford Science Publications. Oxford University Press, 1993.
- M. CATES et M. EVANS : *Soft and fragile matter : nonequilibrium dynamics, metastability, and flow : proceedings of the Fifty Third Scottish Universities Summer School in Physics, St. Andrews, July 1999 : a NATO advanced study institute*. Proceedings of Scottish Universities Summer School in Physics. Institute of Physics Pub., 2000.
- F. CATON et C. BARAVIAN : Plastic behavior of some yield stress fluids : from creep to long-time yield. *Rheologica Acta*, 47:601–607, 2008. 10.1007/s00397-008-0267-2.
- E. CHARLAIX, C. COTTIN-BIZONNE, J. CRASSOUS, S. LEROY, F. RESTAGNO et A. STEINBERGER : Propriétés hydrodynamiques au voisinage d’une surface. *Reflète phys.*, 22:14–18, 2010.

- Y. CHEVALIER, M. DUBOIS-CLOCHARD, J. DURAND, B. DELFORT, P. GATEAU, L. BARRÉ, D. FROT, Y. BRIOLANT, I. BLANCHARD et R. GALLO : Adsorption of poly(isobutenylsuccinimide) dispersants at a solid-hydrocarbon interface. In P. KOUTSOUKOS, éditeur : *Trends in Colloid and Interface Science XV*, volume 118 de *Progress in Colloid and Polymer Science*, pages 110–114. Springer Berlin / Heidelberg, 2001.
- A. J. CHORIN : Numerical solution of the navier-stokes equations. *Mathematics of Computation*, 22(104):745–762, 1968.
- P. CHYLEK, G. VIDEEN, D. NGO, R. G. PINNICK et J. D. KLETT : Effect of black carbon on the optical-properties and climate forcing of sulfate aerosols. *Journal of Geophysical Research-atmospheres*, 100(D8):16325–16332, 1995.
- T. M. CLAUSEN, P. K. VINSON, J. R. MINTER, H. T. DAVIS, Y. TALMON et W. G. MILLER : Viscoelastic micellar solutions : microscopy and rheology. *The Journal of Physical Chemistry A*, 96(1):474–484, 1992.
- J.-M. CONDRE, C. LIGOURE et L. CIPELETTI : The role of solid friction in the sedimentation of strongly attractive colloidal gels. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, 2007(02):P02010, 2007.
- R. COURANT, E. ISAACSON et M. REES : On the solution of nonlinear hyperbolic differential equations by finite differences. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 5(3):243–255, 1952.
- P. COUSSOT, J. S. RAYNAUD, F. BERTRAND, P. MOUCHERONT, J. P. GUILBAUD, H. T. HUYNH, S. JARNY et D. LESUEUR : Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials. *Phys. Rev. Lett.*, 88:218301, 2002.
- H. CUMMINS et E. PIKE : *Photon correlation spectroscopy and velocimetry*. Numéro vol. 1976 in NATO Asi Series B, Physics Volume 23. Plenum Press, 1977.
- P. A. CUNDALL et O. D. L. STRACK : A discrete numerical model for granular assemblies. *Géotechnique*, 29(1):47–65, 1979.
- J. P. DECRUPPE, R. CRESSELY, R. MAKHLOUFI et E. CAPPELAERE : Flow birefringence experiments showing a shear-banding structure in a CTAB solution. *Colloid & Polymer Science*, 273(4):346–351, 1995.
- J. V. DEGROOT, C. W. MACOSKO, T. KUME et T. HASHIMOTO : Flow-induced anisotropic SALS in silica-filled PDMS liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 166:404–413, 1994.
- J. V. DEGROOT, C. W. MACOSKO, T. KUME et T. HASHIMOTO : Flow-induced anisotropic SALS in silica-filled PDMS liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 166(2):404–413, 1994.
- T. DIVOUX et J.-C. GÉMINARD : Friction and dilatancy in immersed granular matter. *Phys. Rev. Lett.*, 99:258301, 2007.

- T. DIVOUX, C. BARENTIN et S. MANNEVILLE : From stress-induced fluidization processes to Herschel-Bulkley behaviour in simple yield stress fluids. *Soft Matter*, 7:8409–8418, 2011a.
- T. DIVOUX, C. BARENTIN et S. MANNEVILLE : Stress overshoot in a simple yield stress fluid : An extensive study combining rheology and velocimetry. *Soft Matter*, 7:9335–9349, 2011b.
- T. DIVOUX, D. TAMARII, C. BARENTIN, S. TEITEL et S. MANNEVILLE : Yielding dynamics of a Herschel-Bulkley fluid : a critical-like fluidization behaviour. *Soft Matter*, 8:4151–4164, 2012.
- P. DURU, M. NICOLAS, J. HINCH et E. GUAZZELLI : Constitutive laws in liquid-fluidized beds. *Journal of Fluid Mechanics*, 452:371–404, 2002.
- F. EHRBURGER-DOLLE, S. MISONO et J. LAHAYE : Characterization of the aggregate void structure of carbon blacks by thermoporometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 135(2):468 – 485, 1990.
- A. FALL, A. LEMAÎTRE, F. BERTRAND, D. BONN et G. OVARLEZ : Shear thickening and migration in granular suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 105:268303, 2010.
- M. A. FARDIN, B. LASNE, O. CARDOSO, G. GRÉGOIRE, M. ARGENTINA, J. P. DECRUPPE et S. LEROUGE : Taylor-like vortices in shear-banding flow of giant micelles. *Phys. Rev. Lett.*, 103:028302, 2009.
- M.-A. FARDIN, T. J. OBER, V. GRECARD, T. DIVOUX, S. MANNEVILLE, G. H. MCKINLEY et S. LEROUGE : Interplay between elastic instabilities and shear-banding : Three categories of taylor-couette flows and beyond. *preprint*, 2012.
- K. W. FERRARA et V. R. ALGAZI : A new wideband spread target maximum likelihood estimator for blood velocity estimation - part II : Evaluation of estimators with experimental data. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 38(1), 1991.
- F. FORSBERG, J.-B. LIU, K. M. RUSSELL, S. L. GUTHRIE et B. B. GOLDBERG : Volume flow estimation using time domain correlation and ultrasonic flowmetry. *Ultrasound in Medicine & Biology*, 21(8):1037 – 1045, 1995.
- T. GIBAUD, C. BARENTIN et S. MANNEVILLE : Influence of boundary conditions on yielding in a soft glassy material. *Phys. Rev. Lett.*, 101:258302, 2008.
- T. GIBAUD, D. FRELAT et S. MANNEVILLE : Heterogeneous yielding dynamics in a colloidal gel. *Soft Matter*, 6:3482–3488, 2010.
- V. GOPALAKRISHNAN et C. F. ZUKOSKI : Delayed flow in thermo-reversible colloidal gels. *Journal of Rheology*, 51(4):623–644, 2007.
- D. GUNES, R. SCIROCCO, J. MEWIS et J. VERMANT : Flow-induced orientation of non-spherical particles : Effect of aspect ratio and medium rheology. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 155(1-2):39 – 50, 2008.

- A. HANLON, S. GIBBS, L. HALL, D. HAYCOCK, W. FRITH et S. ABLETT : Rapid MRI and velocimetry of cylindrical couette flow. *Magnetic Resonance Imaging*, 16(8):953 – 961, 1998.
- T. HASHIMOTO et T. KUME : Butterfly light-scattering pattern in shear-enhanced concentration fluctuations in polymer-solutions and anomaly at high shear rates. *Journal of the Physical Society of Japan*, 61(6):1839–1843, 1992.
- E. K. HOBBIE et D. J. FRY : Nonequilibrium phase diagram of sticky nanotube suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 97:036101, 2006.
- E. K. HOBBIE, S. LIN-GIBSON, H. WANG, J. A. PATHAK et H. KIM : Ubiquity of domain patterns in sheared viscoelastic fluids. *Phys. Rev. E*, 69:061503, 2004.
- E. K. HOBBIE et K. B. MIGLER : Vorticity elongation in polymeric emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, 82:5393–5396, 1999.
- N. HUANG, G. OVARLEZ, F. BERTRAND, S. RODTS, P. COUSSOT et D. BONN : Flow of wet granular materials. *Phys. Rev. Lett.*, 94:028301, 2005.
- J. ISRAELACHVILI : *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 2010.
- K.-M. JÄGER et D. H. MCQUEEN : Fractal agglomerates and electrical conductivity in carbon black polymer composites. *Polymer*, 42(23):9575 – 9581, 2001.
- I. KADOMA et J. VANEK : « Tuliplike » scattering patterns in wormlike micelles under shear flow. *Phys. Rev. Lett.*, 76(23):4432–4435, 1996.
- D. KLOTSKA, M. R. SWIFT, R. M. BOWLEY et P. J. KING : Interaction of spheres in oscillatory fluid flows. *Phys. Rev. E*, 76:056314, 2007.
- N. KOUMAKIS et G. PETEKIDIS : Two step yielding in attractive colloids : transition from gels to attractive glasses. *Soft Matter*, 7:2456–2470, 2011.
- J. KRAUTKRÄMER et H. KRAUTKRÄMER : *Ultrasonic testing of materials*. Springer-Verlag, 1983.
- M. KRÖGER : Simple models for complex nonequilibrium fluids. *Physics Reports*, 390(6):453 – 551, 2004.
- R. LARSON : *The structure and rheology of complex fluids*. Topics in chemical engineering. Oxford University Press, 1999.
- E. W. C. LIM, Y. S. WONG et C.-H. WANG : Particle image velocimetry experiment and discrete-element simulation of voidage wave instability in a vibrated liquid-fluidized bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(4):1375–1389, 2007.
- E. W. C. LIM, Y. ZHANG et C.-H. WANG : Effects of an electrostatic field in pneumatic conveying of granular materials through inclined and vertical pipes. *Chemical Engineering Science*, 61(24):7889 – 7908, 2006.

- S. LIN-GIBSON, J. A. PATHAK, E. A. GRULKE, H. WANG et E. K. HOBBIE : Elastic flow instability in nanotube suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 92:048302, 2004.
- S. B. LINDSTRÖM, T. E. KODGER, J. SPRAKEL et D. A. WEITZ : Structures, stresses, and fluctuations in the delayed failure of colloidal gels. *Soft Matter*, 8:3657–3664, 2012.
- A. J. LIU et S. R. NAGEL : Nonlinear dynamics : Jamming is not just cool any more. *Nature*, 396(6706):21–22, 1998.
- E. LOTH et A. DORGAN : An equation of motion for particles of finite Reynolds number and size. *Environmental Fluid Mechanics*, 9:187–206, 2009.
- P. J. LU, E. ZACCARELLI, F. CIULLA, A. B. SCHOFIELD, F. SCIORTINO et D. A. WEITZ : Gelation of particles with short-range attraction. *Nature*, 453(7194):499–503, 2008.
- J. LÄUGER et H. STETTIN : Differences between stress and strain control in the non-linear behavior of complex fluids. *Rheologica Acta*, 49(9):909–930, 2010.
- C. MACOSKO : *Rheology : principles, measurements, and applications*. Advances in interfacial engineering series. VCH, 1994.
- S. MAJUMDAR, R. KRISHNASWAMY et A. K. SOOD : Discontinuous shear thickening in confined dilute carbon nanotube suspensions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(22):8996–9001, 2011.
- S. MANNEVILLE, L. BÉCU et A. COLIN : High-frequency ultrasonic speckle velocimetry in sheared complex fluids. *The European Physical Journal - Applied Physics*, 28(03):361–373, 2004.
- S. MANNEVILLE : Recent experimental probes of shear banding. *Rheologica Acta*, 47(3):23, 2009.
- M. R. MAXEY et J. J. RILEY : Equation of motion for a small rigid sphere in a nonuniform flow. *Physics of Fluids*, 26(4):883–889, 1983.
- A. MEDALIA : Morphology of aggregates–VI. Effective volume of aggregates of carbon black from electron microscopy ; application to vehicle absorption and to die swell of filled rubber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 32(1):115 – 131, 1970.
- A. MEDALIA et F. HECKMAN : Morphology of aggregates–II. Size and shape factors of carbon black aggregates from electron microscopy. *Carbon*, 7(5):567 – 582, 1969.
- S. P. MEEKER, R. T. BONNECAZE et M. CLOITRE : Slip and flow in pastes of soft particles : Direct observation and rheology. *Journal of Rheology*, 48(6):1295–1320, 2004a.
- S. P. MEEKER, R. T. BONNECAZE et M. CLOITRE : Slip and flow in soft particle pastes. *Phys. Rev. Lett.*, 92:198302, 2004b.

- A. S. MICHAELS et J. C. BOLGER : Settling rates and sediment volumes of flocculated kaolin suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1(1):24–33, 1962.
- M. MIGUEL, L. LAURSON et M. ALAVA : Material yielding and irreversible deformation mediated by dislocation motion. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 64:443–450, 2008. 10.1140/epjb/e2008-00198-5.
- M.-C. MIGUEL, A. VESPIGNANI, M. ZAISER et S. ZAPPERI : Dislocation jamming and Andrade creep. *Phys. Rev. Lett.*, 89:165501, 2002.
- P. MOIN et K. MAHESH : Direct numerical simulation : A tool in turbulence research. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 30(1):539–578, 1998.
- P. C. F. MØLLER, S. RODTS, M. A. J. MICHELS et D. BONN : Shear banding and yield stress in soft glassy materials. *Phys. Rev. E*, 77:041507, 2008.
- A. MONTESI, A. A. PEÑA et M. PASQUALI : Vorticity alignment and negative normal stresses in sheared attractive emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, 92:058303, 2004.
- M. MOONEY : Explicit formulas for slip and fluidity. *Journal of Rheology*, 2(2):210–222, 1931.
- E. MOSES, T. KUME et T. HASHIMOTO : Shear microscopy of the butterfly pattern in polymer mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, 72(13):2037–2040, 1994.
- A. NEGI et C. OSUJI : New insights on fumed colloidal rheology - shear thickening and vorticity-aligned structures in flocculating dispersions. *Rheologica Acta*, 48:871–881, 2009a.
- A. S. NEGI et C. O. OSUJI : Dynamics of internal stresses and scaling of strain recovery in an aging colloidal gel. *Phys. Rev. E*, 80:010404, 2009b.
- Q. D. NGUYEN et D. V. BOGER : Measuring the flow properties of yield stress fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 24(1):47–88, 1992.
- C. O. OSUJI, C. KIM et D. A. WEITZ : Shear thickening and scaling of the elastic modulus in a fractal colloidal system with attractive interactions. *Phys. Rev. E*, 77:060402, 2008.
- C. O. OSUJI et D. A. WEITZ : Highly anisotropic vorticity aligned structures in a shear thickening attractive colloidal system. *Soft Matter*, 4:1388–1392, 2008.
- G. OVARLEZ, S. RODTS, X. CHATEAU et P. COUSSOT : Phenomenology and physical origin of shear localization and shear banding in complex fluids. *Rheologica Acta*, 48:831–844, 2009.
- D. PANTEA, H. DARMSTADT, S. KALIAGUINE et C. ROY : Electrical conductivity of conductive carbon blacks : influence of surface chemistry and topology. *Applied Surface Science*, 217(1-4):181 – 193, 2003.

- S. PATANKAR : *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Series in computational methods in mechanics and thermal sciences. Taylor & Francis, 1980.
- L. PETIT et B. NOETINGER : Shear-induced structures in macroscopic dispersions. *Rheologica Acta*, 27:437–441, 1988.
- F. PIGNON, A. MAGNIN et J. PIAU : Butterfly light scattering pattern and rheology of a sheared thixotropic clay gel. *Phys. Rev. Lett.*, 79(23):4689–4692, 1997.
- A. POTANIN : On the mechanism of aggregation in the shear flow of suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 145(1):140 – 157, 1991.
- A. RAGOUILLIAUX, G. OVARLEZ, N. SHAHIDZADEH-BONN, B. HERZHAFT, T. PALERMO et P. COUSSOT : Transition from a simple yield-stress fluid to a thixotropic material. *Phys. Rev. E*, 76:051408, 2007.
- J. S. RAYNAUD, P. MOUCHERONT, J. C. BAUDEZ, F. BERTRAND, J. P. GUILBAUD et P. COUSSOT : Direct determination by nuclear magnetic resonance of the thixotropic and yielding behavior of suspensions. *Journal of Rheology*, 46(3):709–732, 2002.
- J. F. RICHARDSON et W. N. ZAKI : Sedimentation and fluidisation : Part I. *Chemical Engineering Research and Design*, 75(3):S82–S100, 1954.
- D. ROUX, F. NALLET et O. DIAT : Rheology of lyotropic lamellar phases. *Europhysics Letters*, 24(1):53, 1993.
- W. RUSSEL, D. SAVILLE et W. SCHOWALTER : *Colloidal Dispersions*. Cambridge Monographs on Mechanics and Applied Mathematics. Cambridge University Press, 1992.
- S. SAKURAI : Progress in control of microdomain orientation in block copolymers - efficiencies of various external fields. *Polymer*, 49(12):2781 – 2796, 2008.
- P. SCHALL et M. van HECKE : Shear bands in matter with granularity. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 42(1):67–88, 2010.
- T. SENGUPTA, G. GANERIWAL et S. DE : Analysis of central and upwind compact schemes. *Journal of Computational Physics*, 192(2):677 – 694, 2003.
- J. SHÄFER, S. DIPPEL et D. E. WOLF : Force schemes in simulations of granular materials. *J. Phys. I France*, 6(1):5–20, 1996.
- T. M. SHIH, C. H. TAN et B. C. HWANG : Effects of grid staggering on numerical schemes. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 9:193–212, 1989.
- P. J. SKRZESZEWSKA, J. SPRAKEL, F. A. de WOLF, R. FOKKINK, M. A. COHEN STUART et J. van der GUCHT : Fracture and self-healing in a well-defined self-assembled polymer network. *Macromolecules*, 43(7):3542–3548, 2010.
- J. SPRAKEL, S. B. LINDSTRÖM, T. E. KODGER et D. A. WEITZ : Stress enhancement in the delayed yielding of colloidal gels. *Phys. Rev. Lett.*, 106:248303, 2011.

- S. SUNDARESAN : Instabilities in fluidized beds. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 35(1):63–88, 2003.
- R. C. SWANSON et E. TURKEL : On central-difference and upwind schemes. *Journal of Computational Physics*, 101(2):292–306, 1992.
- T. SZABO : *Diagnostic ultrasound imaging : inside out*. Biomedical Engineering. Elsevier Academic Press, 2004.
- P. TAPADIA, S. RAVINDRANATH et S.-Q. WANG : Banding in entangled polymer fluids under oscillatory shearing. *Phys. Rev. Lett.*, 96:196001, 2006.
- T. TERAQ, A. YAMAYA et T. NAKAYAMA : Vibrational dynamics of cluster-cluster aggregations. *Phys. Rev. E*, 57:4426–4430, 1998.
- D. E. TOGNISSE : *Écoulements de fluides complexes en milieu poreux : Utilisation de Micelles Géantes pour la Récupération Améliorée du Pétrole*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2011.
- V. TRAPPE, E. PITARD, L. RAMOS, A. ROBERT, H. BISSIG et L. CIPELLETTI : Investigation of q -dependent dynamical heterogeneity in a colloidal gel by x-ray photon correlation spectroscopy. *Phys. Rev. E*, 76:051404, 2007.
- V. TRAPPE, V. PRASAD, L. CIPELLETTI, P. N. SEGRE et D. A. WEITZ : Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature*, 411(6839):772–775, 2001.
- V. TRAPPE et D. A. WEITZ : Scaling of the viscoelasticity of weakly attractive particles. *Phys. Rev. Lett.*, 85:449–452, 2000.
- E. R. WEEKS : *Soft jammed materials*, pages 2.1–2.87. Tohoku University Press, Sendai, Japan, 2007.
- D. A. WEITZ, J. S. HUANG, M. Y. LIN et J. SUNG : Dynamics of diffusion-limited kinetic aggregation. *Phys. Rev. Lett.*, 53:1657–1660, 1984.
- D. A. WEITZ, J. S. HUANG, M. Y. LIN et J. SUNG : Limits of the fractal dimension for irreversible kinetic aggregation of gold colloids. *Phys. Rev. Lett.*, 54:1416–1419, 1985.
- D. A. WEITZ et M. OLIVERIA : Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids. *Phys. Rev. Lett.*, 52:1433–1436, 1984.
- E. WHEELER, P. IZU et G. FULLER : Structure and rheology of wormlike micelles. *Rheologica Acta*, 35(2):139–149, 1996.
- C. WILLETT, M. ADAMS, S. JOHNSON et J. SEVILLE : Capillary bridges between two spherical bodies. *Langmuir*, 16(24):9396–9405, 2000.
- T. A. WITTEN et L. M. SANDER : Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, 47:1400–1403, 1981.

- D. E. WOLF : Modeling and Computer Simulation of Granular Media. In K. H. HOFFMANN et M. SCHREIBER, éditeurs : *Computational Physics*. Springer, Berlin, 1996.
- A. S. WUNENBURGER, A. COLIN, J. LENG, A. ARNÉODO et D. ROUX : Oscillating viscosity in a lyotropic lamellar phase under shear flow. *Phys. Rev. Lett.*, 86:1374–1377, 2001.
- R. WUNENBURGER, V. CARRIER et Y. GARRABOS : Periodic order induced by horizontal vibrations in a two-dimensional assembly of heavy beads in water. *Physics of Fluids*, 14(7):2350–2359, 2002.
- B. H. XU et A. B. YU : Numerical simulation of the gas-solid flow in a fluidized bed by combining discrete particle method with computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science*, 52(16):2785–2809, 1997.
- D. M. J. YOUNG : *Iterative Methods for Solving Parial Difference Equations of Elliptic Type*. Thèse de doctorat, Harvard University, 1950.